1743

Ein Beitrag

zur

Kenntnis der Einwirkung der Chloride des Phosphors

auf substituierte Salicylsäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der hohen philosophischen Fakultät

der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn

vorgelegt und mit den beigefügten Thesen öffentlich zu verteidigen

am 4. März 1897

von

Richard Anspach

aus Darmstadt.

Opponenten:

cand. phil. Josef Houben.
cand. phil. Heinrich Mannstaedt.
cand. phil. Frank Rochussen.

Bonn,

Universitäts-Buchdruckerei von Carl Georgi.

1897.

ACAD.
LUGD.BAT
BIBL.

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit gewidmet.

Einleitung.

Durch die Untersuchungen, welche Anschütz[1]) teils in Gemeinschaft mit G. D. Moore[2]) und teils mit W. O. Emery[3]) ausführte, war zum ersten Male in die Wirkungsweise der Chloride des Phosphors auf aromatische Monoxycarbonsäuren ein tieferer Einblick gewonnen worden. Insbesondere war zunächst durch diese experimentellen Arbeiten, sowie durch die richtige Deutung des Vorganges eine befriedigende Klarheit in die früher beim Studium der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Salicylsäure beobachteten auffallenden Erscheinungen gebracht worden. Es hatte sich gezeigt, dass bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Salicylsäure die Reaction in zwei Phasen verläuft. Zunächst entsteht das Chlorid der Salicylsäure neben Phosphoroxychlorid und Salzsäure. Auf das Salicylsäurechlorid wirkt dann sogleich weiter das gebildete Phosphoroxychlorid und es entsteht in der zweiten Phase der Reaction unter Abspaltung von Salzsäure das Endprodukt, wie es durch die folgenden Gleichungen erläutert werden möge:

I. Phase.

$$C_6H_4\begin{cases}[1]\ COOH\\[2]\ OH\end{cases} + PCl_5 = C_6H_4\begin{cases}[1]\ COCl\\[2]\ OH\end{cases} + POCl_3 + HCl.$$

1) Ann. 1885. **228** Seite 308.
2) Ann. 1887. **239** Seite 314.
3) Ann. 1887. **239** Seite 301.

II. Phase.

$$C_6H_4\begin{cases}[1]\ COCl\\[2]\ OH\end{cases} + POCl_3 = C_6H_4\begin{cases}[1]\ COCl\\[2]\ OPOCl_2\end{cases} + HCl.$$

Phosphortrichlorid lieferte mit Salicylsäure, indem aequimoleculare Mengen der beiden Substanzen aufeinander einwirkten, unter Austritt von zwei Molecülen Salzsäure ein Umsetzungsprodukt nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}[1]\ COOH\\[2]\ OH\end{cases} + PCl_3 = C_6H_4\begin{cases}[1]\ COO\\[2]\ O\end{cases}PCl + 2HCl.$$

Die bei der Salicylsäure gemachten Erfahrungen dehnte alsdann Anschütz gemeinschaftlich mit E. Schroeder[1]) auf die drei Methylsalicylsäuren aus und fand dieselben auch hier bestätigt.

Wie nun spätere von Anschütz teils in Gemeinschaft mit H. Mehring[2]), teils mit O. Hildebrand[3]) ausgeführte Untersuchungen lehrten, wird, wenn man in die Salicylsäure zwei Chloratome oder zwei Nitrogruppen einführt, die sich in Ortho-parastellung zum Phenolhydroxyl begeben, durch die neben dem Phenolhydroxyl stehenden negativen Substituenten Chlor und Nitro das Phenolhydroxyl vor dem Angriff des Phosphoroxychlorids geschützt und es bilden sich die beiden Oxysäurechloride. Diese neu aufgefundene Thatsache erweckte das Interesse für eine weitere Untersuchung über den Einfluss, den auch andere an derselben und an anderer Stelle in die Salicylsäure eingeführte Atomgruppen bei der Umsetzung mit Phosphorpentachlorid ausüben würden.

Auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. R. An-

1) E. Schroeder, Inaug.-Diss. Bonn 1893.
2) H. Mehring, Inaug.-Diss. Bonn 1896.
3) Nach noch nicht veröffentlichten Untersuchungen.

schütz habe ich mich daher der nachfolgenden Arbeit unterzogen.

Bei der Auswahl derjenigen substituierten Salicylsäuren, die zunächst in den Kreis unserer Betrachtung gezogen werden sollten, waren die folgenden Gründe massgebend.

E. Schroeder hatte bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die o-Methylsalicylsäure in aequimolecularen Mengenverhältnissen kein den mit den beiden anderen Methylsalicylsäuren erhaltenen Chloriden analoges Reactionsprodukt fassen können. Es lag daher die Vermutung nahe, dass die in Orthostellung zur Hydroxylgruppe stehende Methylgruppe einen ähnlichen das Phenolhydroxyl vor dem Angriff des Phosphoroxychlorids schützenden Einfluss ausüben könne, wie die Chlor- und Nitrogruppe.

Die Möglichkeit war also nicht ausgeschlossen, dass man bei einer Wiederholung der Schroederschen Versuche unter zweckentsprechend abgeänderten Bedingungen das o-Kresotinsäurechlorid erhalten könnte.

Von den anderen zur Verfügung stehenden substituierten Salicylsäuren würde alsdann zunächst die [5]-Monochlorsalicylsäure zu den nachstehenden Untersuchungen herangezogen, und zwar nicht nur, weil sich diese Säure verhältnismässig leicht darstellen lässt, sondern auch weil sie bereits von Beilstein [1]) ohne die gewünschten Resultate mit Phosphorpentachlorid behandelt worden war. Beilstein hatte Phosphorpentachlorid mit der [5]-Chlorsalicylsäure so in Reaction zu bringen versucht, dass er die [1-2-5]-Dichlorbenzoesäure erhalten würde. Wie sehr er aber auch die Versuchsbedingungen variierte, stets erhielt

1) Ann. 1875. **179** Seite 285.

er nach seinen eigenen Angaben als Hauptprodukt ein Säurechlorid, das mit Wasser gekocht, die p-Chlorsalicylsäure zurücklieferte. Da er nun aber dieses Säurechlorid nicht eingehender untersuchte, so war es zunächst unsere Aufgabe, diesen Körper richtig zu kennzeichnen, um alsdann von diesem ausgehend durch weitere Behandlung mit Phosphorpentachlorid zum [1-2-5]-Dichlorbenzotrichlorid und durch Zersetzung desselben mit Wasser zu der gewünschten Ortho-meta-Dichlorbenzoesäure zu gelangen.

Ausser dieser p-Chlorsalicylsäure war aber auch die o-Chlorsalicylsäure zu den Untersuchungen über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf substituierte Salicylsäuren heranzuziehen. Denn im Gegensatz zu jener musste diese, sollte das über den Einfluss orthosubstituierter Atomgruppen aufgestellte Gesetz allgemeingültig sein, bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid das zugehörige Säurechlorid liefern, eine Voraussetzung, die durch die nachfolgenden experimentellen Versuche ihre Bestätigung finden sollte.

Endlich war durch die [5]-Chlorsalicylsäure die Möglichkeit geboten, durch vorsichtiges Nitrieren derselben einen weiteren Vertreter orthosubstituierter Salicylsäuren, die [3-5]-Nitrochlorsalicylsäure, zu erhalten, um auch diese auf ihr Verhalten gegen die Chloride des Phosphors prüfen zu können.

Meine Versuche reihen sich also in folgender Weise aneinander:

A. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf substituierte Salicylsäuren.

I. PCl_5 auf o-Methylsalicylsäure.

Umsetzung des erhaltenen o-Methylsalicylsäurechlorids mit:

1) Methylalkohol,
2) Aethylalkohol,
3) Ammoniak,
4) Anilin,
5) Piperidin.

II. PCl_5 auf p-Chlorsalicylsäure.

1) Einwirkung von einem Molekül PCl_5. Verhalten des entstandenen p-Chlorcarbonylphenylchlororthophosphorsäuredichlorids gegen Wasser: Darstellung von p-Carboxylphenylchlororthophosphorsäure.

2) Einwirkung von zwei Molekülen PCl_5.

3) Einwirkung von drei Molekülen PCl_5. Umsetzung der erhaltenen Reactionsprodukte mit Wasser: Darstellung der Ortho-meta-Dichlorbenzoesäure.

III. PCl_5 auf o-Chlorsalicylsäure.

Verhalten des o-Chlorsalicylsäurechlorids gegen:

1) Methylalkohol,
2) Aethylalkohol,
3) Anilin,
4) Verhalten des o-Chlorsalicylsäurechlorides beim Erhitzen: Darstellung von
   a) o-Chlorsalicylid,
   b) o-Chlorpolysalicylid.

IV. PCl_5 auf o-p-Nitrochlorsalicylsäure.

Umsetzung des o-p-Nitrochlorsalicylsäurechlorids mit Aethylalkohol.

B. Einwirkung von Phosphortrichlorid auf substituierte Salicylsäuren.

I. PCl_3 auf o-Methylsalicylsäure.

PCl_5 auf das erhaltene o-Methylsalicylophosphorigesäuremonochlorid.

II. PCl_3 auf p-Chlorsalicylsäure.

PCl_5 auf p-Chlorsalicylophosphorigesäuremonochlorid.

III. PCl_3 auf o-Chlorsalicylsäure.

PCl_5 auf o-Chlorsalicylophosphorigesäuremonochlorid.

IV. PCl_3 auf o-p-Nitrochlorsalicylsäure.

Experimenteller Teil.

A. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf substituierte Salicylsäuren.

I. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf o-Methylsalicylsäure.

Darstellung von o-Methylsalicylsäurechlorid.

$$C_6H_3\begin{cases}1]\ COOH\\2]\ OH\\3]\ CH_3\end{cases} + PCl_5 = C_6H_3\begin{cases}1]\ COCl\\2]\ OH\\3]\ CH_3\end{cases} + POCl_3 + HCl.$$

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, hatte Schroeder bei der Behandlung der o-Methylsalicylsäure oder o-Kresotinsäure mit einem Molecül Phosphorpentachlorid nicht das erwartete Resultat erhalten. Obwohl er die o-Methylsalicylsäure ganz in derselben Weise mit der aequimolecularen Menge Phosphorpentachlorid behandelte, wie die beiden anderen isomeren Säuren, und obwohl sich die der Theorie entsprechende Menge Salzsäure abspaltete, war es ihm doch nicht möglich, den von ihm erwarteten Körper $C_6H_3\begin{cases}1]\ COCl\\2]\ OPOCl_2\\3]\ CH_3\end{cases}$ zu fassen. Denn als er das Reactionsprodukt der Destillation im Vacuum unterwerfen wollte, trat stets eine Abspaltung von Phosphoroxychlorid ein, weshalb die Destillation unterbrochen wurde und die bei starkem Abkühlen erstarrende Masse in Chloroform gelöst werden sollte. Während des Lösungs-

prozesses fiel jedoch ein weisser, krystallinischer Körper aus, der nach dem Trocknen den Schmelzpunkt 306—307 ° zeigte. Aus seinen weiteren Untersuchungen glaubte Schroeder den Schluss ziehen zu müssen, dass der Körper $C_6H_3\begin{cases}1]\ COCl\\2]\ OPOCl_2\\3]\ CH_3\end{cases}$ intermediär entstanden sei und sich alsdann die Molecüle desselben unter Austritt von Phosphoroxychlorid zu dem von Anschütz entdeckten o-Kresotid $\left[C_6H_3\begin{cases}1]\ CO-\\2]\ O-\\3]\ CH_3\end{cases}\right]_4$ zusammengelagert hätten.

In der Absicht, diese Reactionsvorgänge vollständig klarzulegen und in der bereits oben ausgesprochenen Hoffnung, vielleicht das o-Methylsalicylsäurechlorid fassen zu können, wurden die folgenden Versuche angestellt.

Da die mir zur Verfügung stehende, der Technik entstammende o-Methylsalicylsäure grössere Mengen Kochsalz enthielt, weil sie vermutlich mit Salzsäure aus dem Natriumsalz abgeschieden war, so wurde sie in warmem Alkohol gelöst. Nachdem diese Lösung von dem ungelöst bleibenden Kochsalz durch Filtration getrennt war, wurde sie bis zur eben entstehenden Trübung mit Wasser versetzt. Beim Abkühlen dieser Lösung krystallisierte die Säure in langen, weissen, mattglänzenden Nadeln, die den von Kekule[1]) und von Schall[2]) beobachteten Schmelzpunkt 163—164° hatten.

20 g der so gereinigten und durch mehrtägiges Verweilen im Vacuumexsiccator über Phosphorpent-

1) Berl. Ber. **7**. 1006.
2) Berl. Ber. **12**. 819.

oxyd getrockneten o-Kresotinsäure wurden mit niedrig siedendem Petroläther vermischt und mit etwas mehr als der berechneten Menge Phosphorpentachlorid in Reaction gebracht. Schon in der Kälte beginnt eine stürmische Salzsäureentwickelung, die bei Zimmertemperatur nach 24 Stunden beendet ist. Die abgespaltene Salzsäure wurde in einer vor dem Versuche gewogenen Vorlage, die mit Wasser vorher beschickt worden war, aufgefangen. Die Gewichtszunahme nach dem Versuche zeigte an, dass bei der Reaction in der Kälte nur ein Molecül Salzsäure abgespalten worden war, also eine weitere Einwirkung des bei der Reaction gebildeten Phosphoroxychlorids auf die Phenolhydroxylgruppe noch nicht stattgefunden hatte. Nachdem also die Reaction, ohne dass dabei erwärmt wurde, zu Ende gegangen war, wurde ebenfalls ohne zu erwärmen der Petroläther und das gebildete Phosphoroxychlorid so weit als möglich abgedunstet. Das hinterbleibende Reactionsprodukt wurde dann noch mehrmals mit trocknem Petroläther oder Aethyläther übergossen und dieser wieder im Vacuum abgedunstet. Durch das rasche Verdunsten der genannten Lösungsmittel wurde das noch beigemengte Phosphoroxychlorid mechanisch mit fortgerissen. Im Kältegemisch erstarrte das zurückbleibende Öl zu einer weissen Krystallmasse, die aber bei Zimmertemperatur, namentlich beim Anfassen der Gefässwände mit der Hand sofort zu einer gelblichen, öligen Masse zusammenschmolz. Es war daher lange Zeit unmöglich, das Reactionsprodukt in fester Form und analysenreinem Zustande festzuhalten. Denn bei einem Versuche, das Chlorid unter stark vermindertem Druck zu destillieren, trat, wie sich voraussehen liess, begünstigt noch durch das in geringen Mengen beigemischte

Phosphoroxychlorid, eine stürmische Salzsäureentwickelung ein, und das Produkt verharzte. Nur an einem sehr kalten Wintermorgen gelang es mir, die Krystalle auf einem getrockneten Saugfilter abzufiltrieren und im Vacuumexsiccator über Phosphorpentoxyd und Natronkalk auf vorher ausgeglühten Thonscherben von dem noch anhaftenden Phosphoroxychlorid zu befreien. So gereinigt schmolzen die äusserst wasserempfindlichen, an der Luft allmählich zerfliessenden Nadeln bei 27—28°. Eine Chlorbestimmung gab eine auf das o-Kresotinsäurechlorid annähernd stimmende Zahl:

0,8012 g Substanz lieferten durch Kochen mit Wasser zersetzt 0,713 g AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_8H_7O_2Cl$	
Cl = 20,82	22,01

Die mit den öligen Reactionsprodukten ausgeführten Analysen zeigten an, dass dieselben noch stark mit Phosphoroxychlorid verunreinigt waren.

Bei längerem Aufbewahren zersetzt sich das o-Kresotinsäurechlorid unter Salzsäureabspaltung und Bildung des o-Kresotids. Eine kleine Menge des rohen Chlorides war in einem Röhrchen eingeschmolzen und zu weiteren Versuchen einige Zeit aufbewahrt worden. Beim Öffnen desselben beobachtete ich einen starken Druck und durch die ausströmende Salzsäure wurde ein fester, gelatinöser Körper aus der engen Öffnung der an das Aufbewahrungsgefäss angeschmolzenen Capillare herausgepresst.

Da ich bei den Bemühungen, das o-Methylsalicylsäurechlorid in festem und analysenreinem Zustande zu gewinnen auf grosse Schwierigkeiten gestossen war, und auch das Chlorid beim Aufbewahren sich

zersetzte, so mussten die nachfolgenden zur eingehenderen Kennzeichnung vorgenommenen Versuche stets mit den frisch dargestellten und verhältnismässig noch stark mit Phosphoroxychlorid verunreinigten Produkten vorgenommen werden. Es wurde dabei so verfahren, dass nach Beendigung der Reaction von Phosphorpentachlorid auf die o-Methylsalicylsäure im Vacuum Petroläther und Phosphoroxychlorid abgedunstet wurden. Es zeigte sich hierbei, dass die Temperatur des umgebenden Wasserbades auf 50—55° gesteigert werden durfte, ohne dass das Phosphoroxychlorid weiter auf das o-Methylsalicylsäurechlorid einwirkte. Mit dem zurückbleibenden, noch stark phosphoroxychloridhaltigen gelblichen Öle wurden alsdann die folgenden Versuche ausgeführt.

Zunächst möchte ich die Erwähnung eines Versuches vorausschicken, der trotz mehrfach abgeänderter Bedingungen nicht das erwünschte Resultat lieferte. Mehring[1]) hatte durch Umsetzung des [3,5]-Dichlorsalicylsäurechlorids mit [3,5]-dichlorsalicylsaurem Silber das [3,5]-Dichlorsalicylsäureanhydrid erhalten. Hierdurch wurde ich veranlasst, auf dem gleichen Wege auch die Darstellung des Anhydrids der o-Methylsalicylsäure zu versuchen. Das hierzu erforderliche Silbersalz dieser Säure wurde zunächst in der folgenden Weise dargestellt.

Die Säure wurde in heissem Wasser gelöst und zu dieser Lösung Ammoniak bis zur alkalischen Reaction zugegeben. Alsdann wurde auf dem Wasserbade langsam eingedampft. Das in Wasser sehr leicht lösliche Ammoniaksalz schied sich aus der stark konzentrierten Lösung in schuppenartigen, glänzenden

1) Inaug.-Diss. Bonn 1896, S. 22.

Blättchen ab. Das so gewonnene Salz wurde in wenig Wasser gelöst. Aus dieser Lösung schied sich nach Zusatz der berechneten Menge Silbernitrat das in Wasser gänzlich unlösliche Silbersalz als weisses, körniges Pulver aus. Nachdem dasselbe abfiltriert war, wurde es bei 110° getrocknet und mit demselben die folgenden Silberbestimmungen ausgeführt:

I. 0,2965 g Silbersalz gaben bis zur Gewichtskonstanz im Porzellantiegel geglüht 0,1235 g Ag.

II. 0,3248 g Substanz gaben auf dieselbe Weise 0,1354 g Ag.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_8H_7O_3Ag$	I.	II.
Ag = 41,70	41,65	41,68.

Auf die beschriebene Weise wurde das Silbersalz, das am Licht sich langsam schwärzt, in nahezu quantitativer Ausbeute gewonnen.

Rohes o-Methylsalicylsäurechlorid wurde in trocknem Äther gelöst und mit etws mehr als der berechneten Menge des getrockneten Silbersalzes am Rückflusskühler in Reaction zu bringen versucht. Da aber bei der Siedetemperatur des Äthers die Einwirkung der beiden Agentien aufeinander nur langsam erfolgte, so trat durch das mehrtägige Erhitzen unter Abspaltung von Salzsäure die Bildung des o-Kresotids ein. Ebenso verlief die Reaction, als das o-Methylsalicylsäurechlorid in Äther gelöst mit einem Überschuss an Silbersalz in eine Röhre eingeschmolzen und diese bis auf 100° erhitzt wurde. Es scheint, dass die Temperatur, bei der Silbersalz und Säurechlorid aufeinander einwirken, oberhalb derjenigen liegt, bei welcher das letztere sich unter Abspaltung von Salzsäure zersetzt. Daher war es unmöglich, das Anhydrid in der versuchten Weise zu gewinnen.

1) Einwirkung von Methylalkohol auf o-Methylsalicylsäurechlorid.

Darstellung von o-Methylsalicylsäuremethylester.

$$C_6H_3\begin{cases}1]\ COCl\\2]\ OH\\3]\ CH_3\end{cases} + CH_3OH = C_6H_3\begin{cases}1]\ COOCH_3\\2]\ OH\\3]\ CH_3\end{cases} + HCl.$$

Das aus 10 g o-Methylsalicylsäure auf die oben beschriebene Weise erhaltene rohe Reactionsprodukt wurde mit der dreifachen Menge reinen, trocknen Methylalkohols übergossen, in dem sich das Chlorid unter Wärmeentwicklung löste. Nachdem von dem entstandenen Ester der im Überschuss zugegebene Alkohol und die Salzsäure im Vacuum entfernt war, wurde der Ester zur Entfernung der noch anhaftenden Spuren Salzsäure mit einer wässrigen Sodalösung geschüttelt und dieser wieder durch Äther entzogen. Der ätherische Auszug wurde alsdann mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Nachdem der Äther wieder abgedunstet war, destillierte der o-Methylsalicylsäuremethylester, eine wasserhelle, angenehm riechende Flüssigkeit, im Vacuum bei einem Druck von 13 mm und einer Badtemperatur von 128°—130° konstant bei 111°.

Die Analyse lieferte die folgenden Zahlen:

I. 0,1965 g Substanz gaben 0,1075 g H_2O und 0,4681 g CO_2.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_9H_{10}O_3$	I.
C = 65,06	64,97.
H = 6,01	6,08.
O = 28,92	
99,99	

2) Einwirkung von Aethylalkohol auf o-Methylsalicylsäurechlorid.

Darstellung des o-Methylsalicylsäureäthylesters.

$$C_6H_3\begin{cases}1]\ COCl\\2]\ OH\\3]\ CH_3\end{cases} + C_2H_5OH = C_6H_3\begin{cases}1]\ COOC_2H_5\\2]\ OH\\3]\ CH_3\end{cases} + HCl.$$

Das aus 20 g o-Methylsalicylsäure dargestellte Chlorid wurde durch Übergiessen mit 60 g über gebranntem Kalk getrocknetem Alkohol nach der beim Methylester beschriebenen Weise in den Äthylester übergeführt. Derselbe siedet im Vacuum bei 11 mm Druck und 130° Badtemperatur bei 116°. Aus 20 g Säure erhielt ich 22,6 g Ester. Die Ausbeute betrug demnach 95 pC. der Theorie.

Die beiden Ester der o-Methylsalicylsäure sind bereits von Pinner[1]) und auch von E. Hübner[2]) dargestellt worden. Ersterer erhielt dieselben, indem er die Lösung der Säure in einer achtfachen Menge des betreffenden Alkohols mit Salzsäuregas erst auf dem Wasserbade am Rückflusskühler, dann in der Kälte sättigte. Nach seiner Angabe sieden die Ester bei gewöhnlichem Druck unzersetzt, und zwar der Methylester bei 235° und der Äthylester bei 248°. Nach Hübners Angabe, der die beiden Ester durch fünfzehnstündiges Erhitzen der alkoholischen Säurelösungen mit concentrierter Schwefelsäure darstellte, siedet ersterer bei 232—233°, letzterer bei 242—243°. Die beiden von mir aus dem Säurechlorid dargestellten Ester zeigten genau die von Hübner angegebenen Siedepunkte 232° und 242° bei einem Barometerstande von 755 mm.

1) Berl. Ber. **23**, 2939.

2) Monatsh. f. Chemie **15**, 727.

3) Einwirkung von Ammoniak auf o-Methylsalicylsäurechlorid.

Darstellung des o-Methylsalicylsäureamids.

$$C_6H_3\begin{cases}1]\,COCl\\2]\,OH\\3]\,CH_3\end{cases}+2NH_3=C_6H_3\begin{cases}1]\,CONH_2\\2]\,OH\\3]\,CH_3\end{cases}+NH_4Cl$$

Das aus 10 g o-Methylsalicylsäurechlorid nach der oben angegebenen Methode dargestellte Chlorid wurde in trocknem Äther gelöst. In diese Lösung leitete ich unter Abschluss von feuchter Luft einen langsamen, durch Ätzkalk getrockneten Ammoniakstrom so lange ein, bis der sich abscheidende, weisse Niederschlag nicht mehr zunahm. Um die gleichzeitig auftretende Erwärmung zu dämpfen, wurde der Reactionskolben in eine Kältemischung eingestellt. Nach kurzem Stehen wurde von der ätherischen Lösung das gebildete Chlorammonium abfiltriert und mit Äther gut ausgewaschen. Aus dem Filtrate schied sich beim freiwilligen Verdunsten des Äthers das entstandene Amid in büschelartig angeordneten, schwach gelb gefärbten Nädelchen ab. Dieselben wurden in warmem, verdünntem Alkohol gelöst. Beim Abkühlen schied sich das Amid ebenfalls wieder in kleinen, matt glänzenden, weissen Nadeln ab, die scharf bei 112° schmolzen, nachdem sie bei 107° zu sintern begonnen hatten.

Die mit denselben ausgeführten Analysen gaben die folgenden Zahlen:

I. 0,2265 g Substanz lieferten 0,127 g H_2O und 0,5271 g CO_2.

II. 0,1633 g Substanz gaben 13,35 ccm N bei 20° und 755,5 mm Barometerstand.

III. 0,189 g Substanz gaben 15 ccm N bei 21° und 754 mm Barometerstand.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_8H_9NO_2$	I.	II.	III.
C = 63,58	63,47	—	—
H = 5,96	6,23	—	—
N = 9,27	—	9,36	9,03
O = 21,19	—	—	—
100,00			

4) Einwirkung von Anilin auf o-Methylsalicylsäurechlorid.

Darstellung von o-Methylsalicylsäureanilid.

$$C_6H_3\begin{cases}1]\,COCl\\2]\,OH\\3]\,CH_3\end{cases} + 2NH_2C_6H_5 = C_6H_3\begin{cases}1]\,CONHC_6H_5\\2]\,OH\\3]\,CH_3\end{cases} + C_6H_5NH_2.HCl.$$

10 g o-Methylsalicylsäure wurden wiederum in der angegebenen Weise mit Phosphorpentachlorid behandelt und das rohe Reactionsprodukt in absolutem Äther gelöst. Zu dieser stark abgekühlten Lösung liess ich Anilin ebenfalls in einer trocknen, ätherischen Lösung durch einen Tropftrichter langsam zufliessen. Es wurde ein ziemlicher Überschuss von Anilin in Anwendung gebracht, der von dem noch beigemengten Phosphoroxychlorid gebunden wurde. Ein nach beendigter Reaction etwa noch vorhandener Überschuss an Anilin wurde durch Einleiten trockner Salzsäure als Anilinchlorhydrat niedergeschlagen. Bei der Reaction schied sich sofort ein weisser Niederschlag von salzsaurem Anilin ab, von dem nach mehrstündigem Stehen des Reactionsgemisches abfiltriert wurde. Beim Einengen des Filtrates im Vacuum schied sich der neue Körper aus der ätherischen Lösung in büschelartig angeordneten Nadeln aus.

Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert zeigte das o-Methylsalicylsäureanilid den Schmelzpunkt 123°. Die Analyse lieferte die auf die Berechnung stimmenden Zahlen:

I. 0,1753 g Substanz gaben 0,0947 g H_2O und 0,477 g CO_2.

II. 0,3055 g Substanz lieferten 16,3 ccm Stickstoff bei 20° und 760 mm Barometerstand.

III. 0,2755 g Substanz lieferten 15 ccm N bei 23° und 761,5 mm Barometerstand.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{14}H_{13}NO_2$	I.	II.	III.
C = 74,01	74,21	—	—
H = 5,72	6,00	—	—
N = 6,16	—	6,15	6,19
O = 14,10	—	—	—
99,99			

5) Einwirkung von Piperidin auf o-Methylsalicylsäurechlorid.

Darstellung von o-Methylsalicylsäurepiperidid.

$$C_6H_3\begin{cases}1]\,COCl\\2]\,OH\\3]\,CH_3\end{cases} + 2C_5H_{10}NH = C_6H_3\begin{cases}1]\,CONC_5H_{10}\\2]\,OH\\3]\,CH_3\end{cases} + C_5H_{10}NH.HCl.$$

Das wiederum aus 10 g o-Methylsalicylsäure dargestellte Chlorid wurde in trocknem Äther gelöst und auf dieselbe Weise wie mit dem Anilin jetzt mit etwas mehr als der berechneten Menge Piperidin in Reaction gebracht. Die Einwirkung der beiden Agentien aufeinander ist eine so heftige, dass während derselben der Äther zu destillieren beginnt, wenn nicht die Ge-

fässwände stark mit Eis gekühlt werden. Bei der Reaction scheidet sich ein weisser Niederschlag von salzsaurem Piperidin ab. Nach beendigter Reaction wurde ebenso wie bei der Einwirkung von Anilin auf das Chlorid ein Strom trockner Salzsäure eingeleitet, bis alles im Überschuss zugegebene Piperidin ausgefällt war. Nach mehrstündigem Stehen wurde die ätherische Lösung durch Filtration von dem salzsauren Piperidin getrennt. Obgleich letzteres mit Äther gut ausgewaschen wurde, blieb dennoch ein beträchtlicher Teil des gebildeten o-Kresotinsäurepiperidids in demselben ungelöst. Denn als das salzsaure Piperidin in Wasser gelöst werden sollte, schieden sich gelbe Öltropfen ab, die der wässrigen Lösung durch Ausschütteln mit Äther entzogen wurden. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieb eine weisse, zähe Masse, die gar kein krystallinisches Gefüge zeigte. Dieselbe wurde in absolutem Alkohol gelöst, aus dem sich der neue Körper auf Zugabe von Wasser bis zur eben entstehenden Trübung erst allmählich in Öltropfen ausschied. Nach mehrtägigem Stehen waren dieselben zu grossen messbaren Krystallen erstarrt. Da dieselben aber noch mit einem fest anhaftenden Öle verunreinigt waren, wurden sie zunächst auf Thontellern von demselben durch Abpressen befreit. Aus verdünntem Alkohol schied sich das o-Methylsalicylsäurepiperidid bei längerem Stehen in gut ausgebildeten, klaren Krystallen ab, die den Schmelzpunkt 53° zeigten.

Herr Professor Dr. C. Hintze in Breslau hatte die Güte, diese Krystalle durch Herrn Dr. A. Schwantke messen zu lassen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank sage. Über die Resultate der Messungen erhielt ich die folgenden Angaben.

„Krystallsystem: monosymmetrisch.
Axenverhältnis: a : b : c = 1,34217 : 1 : 1,88072.
$\beta = 77^0\ 29{,}5'$.
Beobachtete Formen:
(001),
(110),
($\bar{1}01$),
(101).

Winkel:	Gemessen:	Berechnet:
(110) : ($1\bar{1}0$) =	*105° 18′	—
(110) : (001) =	*82° 27′	—
($\bar{1}01$) : (001) =	*63° 01′	—
(101) : (001) =	45° 57′	46° 23′
($\bar{1}01$) : ($\bar{1}10$) =	62° 06′	62° 05′
(101) : (110) =	58° 15′	58° 42′.

Die Krystalle sind meist tafelig nach der einen Prismenfläche und zeigen gewöhnlich und stets vorherrschend die Combination (001)(110). Untergeordnet erscheint daneben das positive Hemidoma ($\bar{1}01$); das negative (101) tritt nur selten hinzu und war nur an einem einzigen Krystall mit einiger Genauigkeit messbar.

Der Austritt der optischen Axen war auf keiner Fläche wahrzunehmen.“

Durch die Analysen wurden die folgenden Zahlen gefunden:

I. 0,1862 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0,1299 g H_2O und 0,4847 g CO_2.

II. 0,5064 g Substanz gaben 26,8 ccm N bei 22,5° und 759 mm Barometerstand.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{13}H_{17}O_2N$	I.	II.
C = 71,23	71,00	—
H = 7,76	7,75	—
N = 6,39	—	6,47
O = 14,62	—	—
100,00		

II. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf p-Chlorsalicylsäure.

Von den über die p-Chlorsalicylsäure in der Litteratur sich findenden Angaben sei hier zunächst das Folgende in Kürze angeführt. Zuerst dargestellt wurde die p-Chlorsalicylsäure im Jahre 1864 von Schmitt[1]). Derselbe ging von p-Nitrosalicylsäure aus, reduzierte dieselbe nach einem von Beilstein[2]) angegebenen Verfahren mit Zinn und Salzsäure zu p-Amidosalicylsäure, deren salzsaures Platinchloriddoppelsalz beim Erhitzen auf 200° die p-Monochlorsalicylsäure lieferte. Hübner und Weiss[3]) stellten die Chlorsalicylsäure im Jahre 1873 dar, indem sie die m-Chlor-o-nitrobenzoesäure zur m-Chlor-o-amidobenzoesäure ebenfalls mit Zinn und Salzsäure reduzierten. Die so gewonnene Amidosäure geht, wenn sie in Wasser von 50° verteilt, kurze Zeit mit salpetriger Säure behandelt wird, in m-Chlor-o-oxybenzoesäure über. Da die durch direktes Chlorieren der Salicylsäure ebenfalls von Hübner erhaltene Chlorsalicylsäure mit der so dargestellten Säure sich als identisch erwies, so war dadurch deren Constitution als p-Chlorsalicylsäure sicher erwiesen. Beim direkten Chlorieren der Salicylsäure entsteht nämlich, wie Hübner und Brenken[4]) zeigten, wenn man das Chlor in eine Schwefelkohlenstofflösung von Salicylsäure in berechneter Menge einleitet, ausschliesslich p-Monochlorsalicylsäure, wird dagegen die Reaction in einer

1) Jahresber. f. Chemie 1864. 383.
2) Ann. 1864 **130** Seite 242.
3) Berl. Ber. **6** Seite 175.
4) Berl. Ber. **6** Seite 174.

Eisessiglösung vorgenommen, so entsteht nach den Angaben von Rogers[1]) und Smith[2]) vorwiegend die [3,5]-Dichlorsalicylsäure und nur in geringen Mengen die p-Monochlorsalicylsäure. Beilstein[3]) endlich stellte die p-Chlorsalicylsäure aus Salicylsäure durch Kochen mit Antimonpentachlorid dar. Die p-Chlorsalicylsäure ist auch synthetisch gewonnen worden und zwar nach den folgenden beiden Methoden. Durch Kohlenstofftetrachlorid, welches in Anwesenheit überschüssigen Alkalis wirkt, das heisst durch nascierende Kohlensäure, werden Alkaliphenolate ebenso wie durch freie Kohlensäure umgewandelt; in beiden Fällen werden Phenolcarbonsäuren gebildet. Die erstere Reaction tritt in schwach alkalischer Lösung und bereits bei 100° ein, die letztere erfordert die vorherige Darstellung der trocknen Alkaliphenolate und die Anwendung einer höheren Temperatur. Die erstere Reaction, von Reimer und Tiemann[4]) im Jahre 1876 bei dem Phenol entdeckt, übertrug G. Hasse[5]) auf die substituierten Phenole und es gelang, auf diese Weise aus dem p-Chlorphenol die p-Chlorsalicylsäure zu gewinnen. Nach der zweiten Methode, der von Kolbe[6]) im Jahre 1859 entdeckten und im Jahre 1884 von R. Schmitt[7]) verbesserten Salicylsäuresynthese, gelang es Varnholt[8]) durch Übertragung derselben auf die Chlorphenole auch die

1) Inaug.-Diss. Göttingen 1875.
2) Berl. Ber. **11** Seite 1225.
3) Berl. Ber. **8** Seite 816.
4) Berl. Ber. **9** Seite 1285.
5) Berl. Ber. **10** Seite 2190.
6) Ann. 1860 **115** Seite 201.
7) Journ. f. pr. Chemie **31** Seite 397.
8) Journ. f. pr. Chemie **36** Seite 16.

p-Chlorsalicylsäure darzustellen, indem er zu dem staubtrocknen p-Chlorphenolnatrium im Autoclaven unter Druck Kohlensäure zuleitete und dann, nachdem er anfangs gekühlt hatte, 3—4 Stunden auf 140—150° erhitzte. Das letztere Verfahren zur Darstellung von substituierten Salicylsäuren ist von der Firma F. von Heyden Nachfolger in Dresden durch deutsches Reichspatent[1]) von 10. Mai 1885 geschützt worden. Der Freundlichkeit der genannten Firma verdanke ich auch 225 g p-Chlorsalicylsäure, welche sie mir zu meiner Arbeit in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt hatte, wofür ihr auch an dieser Stelle der herzlichste Dank ausgesprochen sei. Die übrige, zu den nachstehenden Versuchen verwandte Säure wurde nach dem von Hübner und Brenken[2]) angegebenen, in der nachfolgenden Weise etwas abgeänderten Verfahren dargestellt.

Darstellung von p-Chlorsalicylsäure.

50 g reine Salicylsäure wurden mit 500 g trocknem Schwefelkohlenstoff vermischt und in dieses Gemenge unter starker Abkühlung und häufigerem Umschütteln durch Schwefelsäure getrocknetes Chlorgas in berechneter Menge eingeleitet. Nach Beendigung der Chlorentwickelung blieb das Reactionsgemisch 12 Stunden an einem kühlen Orte stehen. Alsdann wurde entweder die gebildete, im Schwefelkohlenstoff suspendierte p-Chlorsalicylsäure von demselben durch Abfiltrieren mit der Luftpumpe in einem gut ziehenden Abzuge getrennt, oder aber der Schwefelkohlenstoff

1) Berl. Ber. **18** c. 724.
2) a. a. O.

wurde im Wasserbade langsam abdestilliert. Erstere Methode hat vor der zweiten manche Vorzüge. Denn erstlich bleibt in dem Schwefelkohlenstoff der grösste Teil der mitgebildeten, gechlorten Phenole gelöst, dann aber tritt beim Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs durch das Erwärmen mit dem etwa noch vorhandenen Chlor eine weitere Bildung von Chlorphenolen ein. Erstere Methode wäre daher der letzteren entschieden vorzuziehen, wenn nicht das Abfiltrieren des Schwefelkohlenstoffs, der ausser Chlor und Salzsäure noch die übelriechenden Chlorphenole und den durch Nebenreactionen entstandenen Chlorschwefel enthält, trotz der grössten Vorsicht auf die Dauer einen schädlichen Einfluss auf die Gesundheit ausüben würde. Das auf eine der beiden Weisen gewonnene, rohe Reactionsprodukt wird zur weiteren Reinigung dann zunächst einmal aus Benzol, in welchem ein beträchtlicher Teil der Chlorphenole zurückbleibt, dann noch mehrere Male aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Aus diesem Lösungsmittel schied sich die Säure in der Kälte in derben Nadeln ab. Da von Beilstein und Hasse der Schmelzpunkt der p-Chlorsalicylsäure zu 167—168°, von Hübner und Smith aber zu 172° angegeben ist, so wurde mit einer fünfmal aus verdünntem Alkohol umkrystallisierten Probe der Schmelzpunkt aufs sorgfältigste bestimmt. Nach meinen Beobachtungen beginnt die Substanz bei 167,5° an weich zu werden und schmilzt dann bei 172,5—173°. Bei der Bestimmung war die zur Heizung des Schmelzpunktsbestimmungsapparates dienende Flamme so reguliert, dass der Quecksilberfaden des Thermometers die letzten 15° um 1° in der Minute stieg.

Bei vorsichtigem Arbeiten gelang es mir zuletzt aus 50 g Salicylsäure 40—42 g reiner p-Chlorsalicyl-

säure zu gewinnen. Das entspricht einer Ausbeute von 67 pC. der Theorie.

1) Darstellung von Para-chlor-carbonylphenylchlor-orthophosphorsäuredichlorid.

$$C_6H_3\begin{cases}1]\ COOH\\2]\ OH\\5]\ Cl\end{cases} + PCl_5 = C_6H_3\begin{cases}1]\ COCl\\2]\ OPOCl_2\\5]\ Cl\end{cases} + 2HCl.$$

40 g gut getrocknete p-Chlorsalicylsäure wurden mit 80 g Ligroin zu einem Brei vermischt und mit etwas mehr als der berechneten Menge Phosphorpentachlorid am Rückflusskühler in Reaction gebracht. Es beginnt schon in der Kälte eine heftige Salzsäureentwickelung, die bei schwachem Erwärmen rasch und stürmisch zu Ende geht. Die abgespaltene Salzsäure wurde in einer gewogenen Vorlage, die mit Wasser beschickt war, aufgefangen. Sie betrug 17,2 g, berechnet waren 16,6 g. Dieser Überschuss ist dadurch zu erklären, dass trotz vorsichtiger Kühlung durch den heftigen Salzsäurestrom stets Ligroin mitgerissen wurde. Nach Beendigung der Reaction wurde zunächst das Ligroin, in dem der neue Körper unlöslich ist und sich als schwach gelb gefärbtes Öl ausscheidet, im Vacuum abdestilliert. Nach Entfernung desselben wurde im luftverdünnten Raume weiter destilliert und ging das neue Produkt bei einer Badtemperatur von 205—210° und einem Druck von 13 mm konstant bei 183—184° über. Die Ausbeute betrug 55,5 g, entsprechend 80 pC. der Theorie. Ein geringer Teil scheint sich bei der erstmaligen Destillation zu zersetzen und zwar betrug der verharzte Kolbenrückstand 13,2 g. Der neue Körper ist eine farblose, dicke, ölige, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die sich an feuchter Luft

augenblicklich zersetzt, weshalb die Analysen mit grosser Vorsicht ausgeführt werden müssen. Die Substanz füllte ich daher vermittelst einer an das Aufbewahrungsgefäss angeschmolzenen Capillare in ein absolut trockenes, vorher gewogenes Fläschchen mit gut eingeschliffenem Stopfen und brachte dasselbe sofort in einen mit Phosphorpentoxyd gefüllten Exsiccator. Das Abwiegen geschah möglichst schnell, da häufig, wenn der Stopfen des Wiegegläschens schlecht schloss, eine Zersetzung der Substanz eintrat, was sofort durch das Abscheiden eines festen, weissen Körpers an der Oberfläche sichtbar wurde.

Die Mehrzahl der nachfolgenden Phosphorbestimmungen wurde in der Weise ausgeführt, dass der Niederschlag von Phosphorsäure-Ammoniak-Magnesia in einem durchlöcherten, mit fein verteiltem Asbest beschickten Tiegel gesammelt, bis zur Gewichtskonstanz geglüht und gewogen wurde. Um Verluste zu vermeiden, die dadurch entstehen konnten, dass die Flamme durch die Löcher des Tiegels eintrat, wurde derselbe beim Glühen in einen weiteren gewöhnlichen Tiegel eingesetzt.

Bei Beobachtung der beschriebenen Vorsichtsmassregeln ist es mir gelungen, die folgenden auf den erwarteten Körper einigermassen stimmenden Zahlen zu finden:

I. 0,3494 g Substanz gaben über Bleichromat verbrannt 0,0305 g H_2O und 0,3451 g CO_2.

II. 0,2732 g Substanz gaben ebenso verbrannt 0,0262 g H_2O und 0,2694 g CO_2.

III. 0,3457 g Substanz lieferten nach Carius 0,649 g AgCl und 0,1229 g $Mg_2P_2O_7$.

IV. 0,1516 g Substanz lieferten mit CaO verbrannt 0,2867 g AgCl.

V. 0,3175 g Substanz gaben mit Wasser im Einschmelzrohr zersetzt 0,1182 g $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet für:	Gefunden:				
$C_7H_3O_3PCl_4$	I	II	III	IV	V
C = 27,27	26,94	26,89	—	—	—
H = 0,97	0,97	1,06	—	—	—
Cl = 46,10	—	—	46,44	46,78	—
P = 10,06	—	—	9,93	—	10,40
O = 15,58	—	—	—	—	—
99,98					

Diesen Analysen zufolge habe ich bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die p-Chlorsalicylsäure das dem von Anschütz dargestellten Salicylsäureabkömmling $C_6H_4\begin{cases}[1]\,COCl\\[2]\,OPOCl_2\end{cases}$ entsprechende Chlorid erhalten.

Mit demselben wurden die folgenden Reactionen ausgeführt.

Einwirkung von Wasser auf p-Chlorcarbonylphenylchlororthophosphorsäuredichlorid.

Darstellung der p-Carboxylphenylchlororthophosphorsäure.

$$C_6H_3\begin{cases}[1]\,COCl\\[2]\,OPOCl_2\\[5]\,Cl\end{cases} + 3H_2O = C_6H_3\begin{cases}[1]\,COOH\\[2]\,OP{=}O\,(OH)_2\\[5]\,Cl\end{cases} + 3HCl.$$

12,8 g Chlorid wurden in trocknem Äther gelöst und 2,2 g Wasser (3 Moleküle) zugesetzt. Es beginnt schon in der Kälte eine schwache Salzsäureentwickelung. Der Äther wurde alsdann auf dem

Wasserbade langsam abdestilliert, wodurch das Wasser erst allmählich mit dem zu zersetzenden Körper in Berührung kam. Auf diese Weise wurde es vermieden, dass die Reaction zu heftig vor sich ging und dadurch die Substanz verharzte. Ist der Äther vollständig abdestilliert und alles Wasser in Reaction getreten, so erstarrt plötzlich das Reactionsprodukt zu einer schneeweissen, pulverigen Masse, die mit trocknem Äther gut ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet wurde. Die Ausbeute war nahezu quantitativ, denn sie betrug 99,2 pC. der Theorie. Die Säure war sofort analysenrein, und lieferte auf die erwartete Formel stimmende Zahlenwerte.

I. 0,3959 g Substanz gaben über Bleichromat verbrannt 0,0983 g H_2O und 0,4826 g CO_2.

II. 0,1785 g Substanz lieferten nach Carius 0,1021 g AgCl.

III 0,2472 g Substanz lieferten ebenfalls nach Carius 0,1465 g AgCl und 0,112 g $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_7H_6ClPO_6$	I.	II.	III.
C=33,27	33,25	—	—
H= 2,37	2,76	—	—
Cl=14,06	—	14,15	14,66
P=12,28	—	—	12,65
O=38,02	—	—	—
100,00			

Die neue Säure schmilzt bei 161—162°. Mit Wasser einige Zeit gekocht liefert sie die p-Chlorsalicylsäure zurück.

2) Einwirkung eines zweiten Molecüles Phosphorpentachlorid auf die p-Chlorsalicylsäure.

Darstellung von p-Trichlorcarbonylphenylchlororthophosphorsäuredichlorid.

$$C_6H_3\begin{cases}1]\,COCl\\2]\,OPOCl_2\\5]\,Cl\end{cases}+PCl_5=C_6H_3\begin{cases}1]\,CCl_3\\2]\,OPOCl_2\\5]\,Cl\end{cases}+POCl_3.$$

18,2 g reines Chlorid von der Formel $C_6H_3\begin{cases}1]\,COCl\\2]\,OPOCl_2\\5]\,Cl\end{cases}$ wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge Phosphorpentachlorid in ein Rohr eingeschmolzen. Um etwaige Nebenreactionen zu vermeiden, wurde zunächst der Versuch gemacht, die Reaction bei der Temperatur des siedenden Wasserbades vor sich gehen zu lassen. Aber selbst nach fünfstündigem Erhitzen auf 100° krystallisierte alles Phosphorpentachlorid wieder aus. Es zeigte sich bei dem nunmehr vorgenommenen Erhitzen auf höhere Temperaturen, dass das Phosphorpentachlorid auf das Chlorid erst bei mehrstündigem Erhitzen auf 185—190° einwirkte. Beim Öffnen der Röhre zeigte sich nicht der geringste Druck. Das Reactionsprodukt, ein schwach gelb gefärbtes, dickflüssiges Öl wurde sofort der Destillation im Vacuum unterworfen. Nachdem das gebildete Phosphoroxychlorid vollständig abgedunstet war, ging der neue Körper bei einem Druck von 15 mm und einer Badtemperatur von 220—225° bei 197° über.

Die Ausbeute an reinem ganz konstant siedendem p-Trichlorcarbonylphenylchlororthophosphorsäuredichlorid betrug 17,4 g, das sind 83 pC. der theoretisch berechneten Menge.

Denselben Körper erhielt ich auch durch Behandeln von [5]-Chlorsalicylsäure mit zwei Molecülen Phosphorpentachlorid im geschlossenen Rohre.

10 g p-Chlorsalicylsäure wurden mit 25 g Phosphorpentachlorid in ein Rohr eingeschmolzen und zuerst im Wasserbade einige Zeit erhitzt, bis die Reaction des ersten Molecüles Phosphorpentachlorid beendet war. Nachdem alsdann die abgespaltene Salzsäure durch die an die Röhre angeschmolzene Capillare herausgelassen war, wurde dieselbe wieder geschlossen und dann auf 185—190° erhitzt. Beim Öffnen der Röhre wurde nur noch ein ganz geringer Druck beobachtet. Der Destillation im luftverdünnten Raume unterworfen, zeigte der so gewonnene Körper, nachdem das Phosphoroxychlorid abdestilliert war, genau den oben angeführten Siedepunkt. In ganz reinem Zustande erstarrt der neue Körper zu einer schönen, weissen, strahlig krystallisierenden Masse, die bei 59—60° schmilzt. Die Ausbeute an p-Trichlorcarbonylphenylchlororthophosphorsäuredichlorid aus 10 g p-Chlorsalicylsäure betrug 15,9 g, entsprechend 75 pC. der Theorie, der verharzte Kolbenrückstand 2,1 g. Der Körper ist äusserst wasserempfindlich, weshalb die folgenden mit demselben gemachten Analysen unter Beobachtung der oben angegebenen Vorsichtsmassregeln ausgeführt werden mussten; besonders war darauf zu achten, dass das Einfüllen des geschmolzenen Chlorides mittelst einer Capillare mit der peinlichsten Schnelligkeit und Sorgfalt geschah.

I. 0,4279 gaben über Bleichromat verbrannt 0,035 g H_2O und 0,3675 g CO_2.

II. 0,3379 g Substanz lieferten nach Carius 0,8045 g AgCl.

III. 0,7383 g Substanz lieferten nach Carius 0,2215 g $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_7H_3Cl_6PO_2$	I.	II.	III.
C=23,14	23,42	—	—
H= 0,82	0,91	—	—
Cl=58,68	—	58,90	—
P= 8,54	—	—	8,37
O= 8,81	—	—	—
99,99			

3) Einwirkung eines dritten Molecüles Phosphorpentachlorid auf die p-Chlorsalicylsäure.

Darstellung von [2,5]- oder o-m-Dichlorbenzotrichlorid.

$$C_6H_3\begin{cases}[1]\ CCl_3\\[2]\ OPOCl_2\\[5]\ Cl\end{cases} + PCl_5 = C_6H_3\begin{cases}[1]\ CCl_3\\[2]\ OPCl_4\\[5]\ Cl\end{cases} \xrightarrow[-POCl_3]{+POCl_3} C_6H_3\begin{cases}[1]\ CCl_3\\[2]\ Cl\\[5]\ Cl\end{cases}.$$

23 g des vorher beschriebenen Körpers wurden mit 14 g Phosphorpentachlorid (ber. 13 g) in eine Röhre eingeschmolzen und während 60 Stunden auf 210—220° erhitzt. Nach dieser Zeit war alles Phosphorpentachlorid in Reaction getreten und in der Röhre befand sich eine wasserklare Flüssigkeit. Da beim Öffnen der Röhre ein wenn auch geringer Druck beobachtet wurde, so war hieraus schon ersichtlich, dass die Reaction zum Teil einen anderen Verlauf als den erwarteten genommen hatte. Nachdem das Phosphoroxychlorid und das nach dem Siedepunkt zu urteilen, in geringen Mengen gebildete Phosphortrichlorid abdestilliert war, schied sich noch unverändertes, überschüssiges Phosphorpentachlorid ab. Von diesem

wurde das Reactionsprodukt durch Dekantation getrennt und dann im luftverdünnten Raume destilliert. Hierbei zeigte es sich, dass das Reactionsprodukt innerhalb 50° überging, ohne dass es gelang, eine ganz konstant siedende Fraktion zu erhalten. Nach mehrmaliger Fraktionierung wurde die mittlere Fraktion des bei 13 mm Druck und 180—190° Badwärme bei 150—160° siedenden Anteils aufgefangen. Die Menge desselben betrug nur 5,4 g. Der Rest ging bei langsam steigendem Thermometer und gleich bleibendem Druck innerhalb 160—200° über.

Die mit der genannten Fraktion ausgeführten Analysen lieferten die folgenden Zahlen:

I. 0,235 g Substanz gaben mit Bleichromat innig gemischt und über Bleichromat verbrannt 0,0240 g H_2O und 0,2591 g CO_2.
II. 0,2422 g Substanz lieferten ebenso verbrannt 0,0210 g H_2O und 0,2662 g CO_2.
III. 0,1705 g Substanz lieferten 0,0188 g H_2O und 0,1867 g CO_2.
IV. 0,2041 g Substanz gaben nach Carius mit rauchender Salpetersäure im Einschmelzrohr auf 300° erhitzt 0,5546 g AgCl.
V. 0,2825 g gaben 0,7665 g AgCl.
VI. 0,2182 g Substanz gaben 0,5935 g AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:					
$C_7H_3Cl_5$	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C=31,76	30,07	29,98	29,86	—	—	—
H= 1,13	1,13	0,96	1,22	—	—	—
Cl=67,11	—	—	—	67,22	67,12	67,29
100,00						

Aus diesen Analysenzahlen, sowie aus dem Um-

stande, dass im Filtrate der Chlorbestimmungen keine Phosphorsäure mehr nachweisbar war, ist zu schliessen, dass in der analysierten Fraktion nahezu reines Dichlorbenzotrichlorid vorlag, das vermutlich noch mit geringen Mengen eines im Kern höher chlorierten Produktes verunreinigt war, wie sich dies nach dem beim Öffnen der Röhre beobachteten Druck und dem Auftreten des Phosphortrichlorids erwarten liess.

Einwirkung von Wasser auf die bei der Einwirkung eines dritten Molecüls Phosphorpentachlorid auf p-Chlorsalicylsäure erhaltenen Produkte.

Das zu den vorstehenden Analysen verwandte Produkt ist mit Wasser nur sehr schwer zersetzlich. Denn es bedurfte tagelangen Kochens am Rückflusskühler mit einem sehr grossen Überschuss an Wasser, bis das Öl vollständig mit demselben sich umgesetzt hatte. Beim Erkalten schied sich aus der wässerigen Lösung eine Säure in feinen, matt glänzenden Nädelchen ab, die abfiltriert und getrocknet bei 149—150 ° schmolzen.

Die von Beilstein [1]) durch Chlorieren der o-Chlorbenzoesäure dargestellte [2,5]-Dichlorbenzoesäure zeigte den Schmelzpunkt 150 ° und erwies sich als identisch mit der von Claus und Pfeifer [2]) durch Behandeln von Benzoesäure mit ClO_3K und Salzsäure erhaltenen Dichlorbenzoesäure, deren Schmelzpunkt die genannten Autoren zu 156 ° angegeben hatten. Beilstein, der die Versuche von Claus und Pfeifer wiederholte, fand, dass die von ihm nach deren Angaben dargestellte Säure den konstanten Schmelzpunkt 149—150 °

1) Ann. 1875. **179** Seite 287.
2) Berl. Ber. **5**, 658 und **6**, 721.

zeigte, der sich auch durch anhaltendes Umkrystallisieren aus Wasser oder Sublimieren nicht änderte.

Schultz[1]), dem es gelang, aus dem rohen Dichlorbenzotrichlorid, das er durch Chlorieren von Dichlortoluol erhielt, durch Erhitzen desselben mit Wasser im Einschmelzrohr auf 200° drei isomere Dichlorbenzoesäuren zu erhalten und von einander zu trennen, giebt an, dass der von Claus für die β-Dichlorbenzoesäure gefundene Schmelzpunkt 156° erst nach mehrfachem Umkrystallisieren des Bariumsalzes von ihm festgestellt werden konnte und dass die ersten Krystallisationen stets den Schmelzpunkt 150° geliefert hätten.

Es unterliegt somit keinem Zweifel, dass die von mir aus dem [2,5]-Dichlorbenzotrichlorid durch Kochen mit Wasser erhaltene Säure die [2,5]- oder o-m- oder β-Dichlorbenzoesäure ist.

Mithin ist es auch möglich, die p-Chlorsalicylsäure, wie es Beilstein[2]) vergeblich versucht hatte, durch die im Vorhergehenden beschriebene Behandlung mit Phosphorpentachlorid in die gewünschte o-m-Dichlorbenzoesäure überzuführen.

Die bei der Einwirkung eines dritten Moleküls Phosphorpentachlorid auf die p-Chlorsalicylsäure erhaltenen höher siedenden Produkte wurden ebenfalls auf ihr Verhalten gegen Wasser untersucht. Dieselben wurden schon beim gelinden Erwärmen mit Wasser in kurzer Zeit zersetzt. Aus der wässerigen Lösung krystallisierte in der Kälte eine Säure in schönen, langen Nadeln, die abfiltriert und getrocknet bei 171° schmolzen. Aus dem Schmelzpunkt und den übrigen Eigenschaften dieser Säure ist sofort ersichtlich, dass

---

1) Ann. 1877. **187** Seite 268.

2) Siehe Einleitung Seite 7.

es p-Chlorsalicylsäure ist. Ausserdem zeigte das Filtrat starke Reaction auf Phosphorsäure.

Auf diese Beobachtungen gestützt, möchte ich die Vermutung aussprechen, dass in dem höher siedenden Anteil der Körper $C_6H_3\begin{cases}1]\ CCl_3\\2]\ OPCl_4\\5]\ Cl\end{cases}$ vorliegt, der erst bei längerem und höherem Erhitzen weiter $POCl_3$ abspaltet und dann Dichlorbenzotrichlorid liefert. Die experimentelle Bestätigung dieser Annahme bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten.

III. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf o-Chlorsalicylsäure.

Darstellung von o-Chlorsalicylsäurechlorid.

$$C_6H_3\begin{cases}1]\ COOH\\2]\ OH\\3]\ Cl\end{cases} + PCl_5 = C_6H_3\begin{cases}1]\ COCl\\2]\ OH\\3]\ Cl\end{cases} + POCl_3 + HCl.$$

Die zu den folgenden Versuchen angewandte Chlorsalicylsäure verdanke ich der Güte der Chemischen Fabrik von F. von Heyden Nachfolger in Radebeul bei Dresden, welche die Liebenswürdigkeit hatte, mir 300 g der genannten Säure für meine Arbeit zur Verfügung zu stellen, wofür ihr auch an dieser Stelle nochmals der wärmste Dank ausgesprochen sei. Dieselbe zeigte den Schmelzpunkt 180°, schmolz also um 2° höher, als die von Varnholt[1]) zuerst aus dem o-Chlorphenol und Kohlensäure nach dem oben erwähnten Verfahren dargestellte Säure.

10 g vorsichtig getrockneter o-Chlorsalicylsäure wurden in niedrig siedendem Petroläther suspendiert

1) Journ. f. pr. Chemie **36** Seite 22.

und mit 13 g (berechnet waren 12,06 g) Phosphorpentachlorid vor dem Rückflusskühler in Reaction gebracht. Die Einwirkung der beiden Agentien aufeinander beginnt bereits langsam in der Kälte und verläuft bei einer Badwärme von 30—40° innerhalb drei bis vier Stunden zu Ende. Die bei der Reaction sich abspaltende Salzsäure wurde mittelst einer Pipette in ein gewogenes, mit Wasser beschicktes Gefäss geleitet. Das Gewicht desselben betrug vor dem Versuche 142 g und nach demselben 144,05 g, also hatten sich 2,05 g Salzsäure abgespalten, berechnet waren 2,12 g. Bei starkem Abkühlen des in dem zugegebenen Petroläther gelösten Reactionsproduktes schied sich der neue Körper aus demselben in langen, weissen Nadeln ab. Dieselben wurden auf einem getrockneten Saugfilter von der stark phosphoroxychlorid-haltigen Lösung an der Luftpumpe rasch abgesaugt, mit kaltem trocknem Petroläther nachgewaschen und auf vorher ausgeglühten Thontellern im Vacuumexsiccator über Phosphorpentoxyd und Natronkalk von den letzten Spuren anhaftenden Phosphoroxychlorids und Petroläthers befreit. Die so gereinigten, äusserst wasserempfindlichen Krystalle schmolzen bei 62—63° zu einem wasserklaren Öle; über den Schmelzpunkt erhitzt, beginnt dasselbe bei 79° langsam Salzsäure abzuspalten. Aus den Mutterlaugen, die, nachdem das zuerst auskrystallisierte Chlorid abfiltriert war, im Vacuum eingeengt wurden, schieden sich noch beträchtliche Mengen des entstandenen Chlorides aus, die durch das bei der Reaction gebildete Phosphoroxychlorid in Lösung gehalten worden waren. Einmal aus einer Mischung von viel Petroläther mit wenig Benzol umkrystallisiert, waren dieselben sofort analysenrein. Bei vorsichtigem Arbeiten in der eben

beschriebenen Weise gelang es mir zuletzt eine nahezu quantitative Ausbeute von o-Chlorsalicylsäurechlorid zu erzielen.

Das o-Chlorsalicylsäurechlorid ist sehr leicht löslich in Äther, Eisessig, Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, schwer löslich in kaltem Petroläther.

Die Analysen lieferten die folgenden Zahlen:

I. 0,3699 g Substanz ergaben über Bleichromat verbrannt 0,0722 g H_2O und 0,5912 g CO_2.

II. 0,355 g Substanz lieferten ebenso verbrannt 0,071 g H_2O und 0,5653 g CO_2.

III. 0,2890 g lieferten nach Carius 0,4337 g AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_7H_4O_2Cl_2$	I.	II.	III.
C=43,98	43,59	43,43	—
H= 2,09	2,17	2,22	—
Cl=37,17	—	—	37,12
O=16,75	—	—	—
99,99			

1) Einwirkung von Methylalkohol auf o-Chlorsalicylsäurechlorid.

Darstellung von o-Chlorsalicylsäuremethylester.

$$C_6H_3\begin{cases}1]\ COCl\\2]\ OH\\3]\ Cl\end{cases} + CH_3OH = C_6H_3\begin{cases}1]\ COOCH_3\\2]\ OH\\3]\ Cl\end{cases} + HCl.$$

2,5 g reines o-Chlorsalicylsäurechlorid wurden mit 7 g reinem absolutem Methylalkohol übergossen, in welchem sich das Chlorid unter so starker Wärmeentwickelung löste, dass die Gefässwände mit Eis gekühlt werden mussten. Nachdem im Vacuum der im Überschuss zugesetzte Alkohol abgedunstet war, wurde

das Reactionsprodukt, eine schneeweisse in gut ausbildeten Nadeln krystallisierende Masse, zur Entfernung der noch anhaftenden Salzsäure des öfteren mit absolutem Methylalkohol übergossen und dieser wiederum rasch abgedunstet. Nach Beendigung dieser Operation hinterblieben 2,4 g reinen Esters, berechnet waren 2,44 g; die Ausbeute war demnach fast quantitativ.

Der o-Chlorsalicylsäuremethylester ist bereits von Varnholt[1]) dargestellt worden und zwar durch Einleiten von Salzsäure in die nicht zu konzentrierte methylalkoholische Lösung der Säure. Derselbe giebt den Schmelzpunkt des Esters zu 83° an. Der von mir aus dem Säurechlorid dargestellte Ester schmilzt scharf bei 38°, so dass ich mich zu der Vermutung veranlasst fühlte, dass die falsche Angabe Varnholts auf einem durch Umstellung der Ziffern verursachten Druckfehler beruhe. Von der Reinheit des von mir dargestellten Esters überzeugte ich mich durch die folgenden Analysen, die auf die Berechnung gut stimmende Zahlenwerte lieferten.

I. 0,3721 g Substanz ergaben über Bleichromat verbrannt 0,1275 g H_2O und 7039 g CO_2.

II. 0,15 g Substanz gaben nach Carius 0,1159 g AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_8H_7ClO_3$	I.	II.
C=51,47	51,59	—
H= 3,75	3,81	—
Cl=19,03	—	19,11
O=25,74	—	—
99,99.		

1) Journ. f. pr. Chemie **36**, 24.

2) Einwirkung von Äthylalkohol auf o-Chlorsalicylsäurechlorid.

Darstellung von o-Chlorsalicylsäureäthylester.

$$C_6H_3\begin{cases}1]\ COCl\\2]\ OH\\3]\ Cl\end{cases} + C_2H_5OH = C_6H_3\begin{cases}1]\ COOC_2H_5\\2]\ OH\\3]\ Cl\end{cases} + HCl.$$

Auf dieselbe Weise wie der Methylester wurde auch der bisher noch nicht dargestellte Äthylester der o-Chlorsalicylsäure aus deren Chlorid durch Übergiessen mit trocknem Äthylalkohol dargestellt. Aus Alkohol krystallisierte derselbe in der Kälte in langen, wohl ausgebildeten flachen Nadeln, die bei Zimmertemperatur auf das Filter gebracht, sofort wieder schmolzen. Deshalb wurde der Ester zur weiteren Reinigung unter vermindertem Druck destilliert. Er zeigte bei 12 mm Druck und 165° Badwärme den konstanten Siedepunkt 147°. Unter gewöhnlichem Druck ging er bei 269—270° unter schwacher Zersetzung über. Nach der Destillation erstarrte das weisse, stark lichtbrechende, aromatisch riechende Öl auch in starken Kältemischungen erst dann wieder, wenn vorher ein Krystall eingeimpft war. Der Schmelzpunkt des reinen Esters liegt bei 21°.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

I. 0,3043 g Substanz gaben über Bleichromat verbrannt 0,1271 g H_2O und 0,6007 g CO_2.

II. 0,2036 g Substanz gaben 0,0846 g H_2O und 0,3998 g CO_2.

III. 0,2774 g lieferten nach Carius 0,196 g AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_9H_9ClO_3$	I.	II.	III.
C=53,86	53,84	53,55	—
H= 4,49	4,64	4,62	—
Cl=17,71	—	—	17,48
O=23,94	—	—	—
100,00.			

3) Einwirkung von Anilin auf o-Chlorsalicylsäurechlorid.

Darstellung von o-Chlorsalicylsäureanilid.

$$C_6H_3\begin{cases}1]\ COCl\\2]\ OH\\3]\ Cl\end{cases} + 2C_6H_5NH_2 = C_6H_3\begin{cases}1]\ CONHC_6H_5\\2]\ OH\\3]\ Cl\end{cases} + C_6H_5NH_2\cdot HCl.$$

5 g o-Chlorsalicylsäurechlorid wurden in trocknem Äthyläther gelöst. Zu dieser stark abgekühlten Lösung liess ich die berechnete Menge Anilin (2,4 g) ebenfalls in einer trocknen ätherischen Lösung durch einen Tropftrichter allmählich zufliessen. Sofort schied sich ein weisser Niederschlag von salzsaurem Anilin ab. Nach mehrstündigem Stehen wurde von demselben abfiltriert und der Niederschlag wiederholt mit Äther ausgewaschen. Aus dem Filtrat schied sich beim freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels das entstandene Anilid in weissen Nädelchen ab. Da aber das Anilid in kaltem Äther ziemlich langsam sich auflöst, so waren nicht unbeträchtliche Mengen desselben in dem salzsauren Anilin zurückgeblieben. Denn die Menge des erhaltenen Niederschlages betrug 5,4 g, während nach der Berechnung nur 3,3 Anilinchlorhydrat erwartet werden konnten. Deshalb wurde der Niederschlag in Wasser gelöst, in welchem 1,9 g

eines weissen, körnigen Pulvers ungelöst blieben. Dasselbe wurde ebenso wie das aus dem Äther auskrystallisierte Produkt in warmem verdünntem Alkohol gelöst, aus dem sich das o-Chlorsalicylsäureanilid beim Abkühlen in kleinen, weissen, silberglänzenden Nadeln abscheidet. Dasselbe schmilzt bei 158,5—159 °, nachdem es bei 155 ° zu sintern begonnen hatte. Die mit demselben ausgeführten Analysen lieferten die folgenden Zahlen:

I. 0,2384 g Substanz ergaben über Bleichromat verbrannt 0,0897 g H_2O und 0,5525 g CO_2.

II. 0,1794 g Substanz lieferten nach Carius 0,1071 g AgCl.

III. 0,4965 g Substanz gaben 23,25 ccm N bei 10,5 ° und 768 mm Barometerstand.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{13}H_{10}ClNO_2$	I.	II.	III.
C=63,03	63,21	—	—
H= 4,04	4,18	—	—
Cl=14,34	—	14,77	—
N= 5,66	—	—	5,68
O=12,93	—	—	—
100,00			

4) Zersetzung des o-Chlorsalicylsäurechlorides durch Erhitzen.

Darstellung von a) o-Chlorsalicylid und
b) o-Chlorpolysalicylid.

a) Das o-Chlorsalicylid wurde erhalten, als ich das o-Chlorsalicylsäurechlorid im luftverdünnten Raume längere Zeit auf höhere Temperatur erhitzte

16 g o-Chlorsalicylsäurechlorid wurden zunächst im Wasserbade auf 100° erhitzt. Ein geringer Teil begann unter kaum bemerkbarer Gasentwickelung zu sublimieren. Steigert man die Badtemperatur, so tritt alsbald eine heftigere Entwickelung ein, die langsam bei allmählich gesteigerter Badwärme zu Ende geführt wurde. Um die abgespaltete Salzsäuremenge zu wiegen, war zwischen Kolben und Wasserstrahlluftpumpe ein mit Natronkalk gefülltes Rohr eingeschaltet worden. Dasselbe wog vor dem Versuche 83 g und nach demselben 86 g, es hatte sich demnach die genau berechnete Menge (3 g) Salzsäure entwickelt. In dem Kolben befand sich nach dem Erkalten eine fast wasserklare, glasartige Masse, die sich in Chloroform leicht löste. Eine geringe Menge (0,7 g) eines schneeweissen Pulvers blieb auch in siedendem Chloroform ungelöst. Da das von Anschütz[1]) aus Salicylsäure durch Behandeln derselben mit Phosphoroxychlorid dargestellte Salicylid sich von dem gleichzeitig entstehenden Polysalicylid durch seine leichtere Löslichkeit in Chloroform unterschied, so liegt, wenn in diesem Fall ein Analogieschluss gestattet ist, in dem erstern Produkt das o-Chlorsalicylid, in dem letzteren das o-Chlorpolysalicylid vor. Ausserdem ergab aber auch noch die weitere Untersuchung, das ebenso wie die von Anschütz erhaltenen Produkte auch die von mir dargestellten o-Chlorsalicylide sich dadurch von einander unterscheiden, dass das in Chloroform löslichere Produkt auch den niedrigeren Schmelzpunkt zeigte.

Das o-Chlorsalicylid ist in Chloroform so leicht löslich, dass es aus demselben nicht in Krystallen ge-

1) Ann. 1893. **273** Seite 73.

wonnen werden kann, vielmehr scheidet es sich erst nach vollständigem Verdunsten desselben in harten Krusten ab. Gereinigt wurde es, indem es aus der Chloroformlösung mit absolutem Alkohol, in welchem es unlöslich ist, als ein weisses, voluminöses Pulver ausgefällt wurde. Bei 100° getrocknet schmilzt das o-Chlorsalicylid unzersetzt bei 206° zu einem dicken Öl, das beim Erkalten wieder zu einer klaren, durchsichtigen Masse erstarrt. Beim Liegen an der Luft scheint das o-Chlorsalicylid in das nachher zu beschreibende o-Chlorpolysalicylid allmählich überzugehen. Denn eine zwischen zwei Uhrgläsern aufbewahrte Probe zeigte nach einigen Tagen einen beträchtlich höheren Schmelzpunkt als vorher und war auch in Chloroform nicht mehr vollkommen löslich.

Die Analyse des o-Chlorsalicylides lieferte folgende Zahlen:

I. 0,2041 g Substanz gaben über Bleichromat verbrannt 0,0404 g H_2O und 0,4052 g CO_2.

II. 0,2247 g lieferten 0,0446 g H_2O und 0,4472 g CO_2.

III. 0,204 g Substanz gaben nach Carius 0,1891 g AgCl.

IV. 0,1482 g Substanz gaben 0,137 g AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:			
$C_7H_3ClO_2$	I.	II.	III.	IV.
C=54,37	54,15	54,28	—	—
H= 1,94	2,20	2,20	—	—
Cl=22,98	—	—	22,93	22,87
O=20,71	—	—	—	—
100,00				

b) Das o-Chlorpolysalicylid entsteht, wie bereits oben erwähnt, in geringen Mengen neben dem

o-Chlorsalicylid, von dem es sich durch seine Unlöslichkeit in Chloroform unterscheidet und trennen lässt. Es ist löslich in viel siedendem Xylol, aus dem es sich beim Erkalten in harten, fest anhaftenden Krusten ausscheidet, oder durch Chloroform als fein verteiltes Pulver ausfällen lässt. In den übrigen Lösungsmitteln scheint es vollkommen unlöslich zu sein. Durch Waschen mit Äther von dem anhaftenden Xylol befreit und bei 100° getrocknet, schmilzt es bei 330°. Die Ausbeute an Polysalicylid wird etwas grösser, wenn man das Erhitzen des o-Chlorsalicylsäurechlorides rascher und unter gewöhnlichem Druck vornimmt. Allerdings bilden sich dann mehr harzige Nebenprodukte, die, da sie in Chloroform löslich sind, das o-Chlorsalicylid verunreinigen und die Ausbeute an demselben beträchtlich verringern.

Die Analysen des o-Chlorpolysalicylides lieferten die folgenden Zahlen:

I. 0,2453 g Substanz lieferten über Bleichromat verbrannt 0,0524 g H_2O und 0,4943 g CO_2.

II. 0,1473 g Substanz gaben nach Carius 0,1380 g AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_7H_3ClO_2$	I.	II.
C = 54,37	54,96	—
H = 1,94	2,37	—
Cl = 22,98	—	23,18
O = 20,71	—	—
100,00		

IV. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf o-Nitro-p-chlorsalicylsäure.

Darstellung von o-Nitro-p-chlorsalicylsäure.

Während Smith und Peirce[1]) die o-Nitro-p-chlorsalicylsäure erhielten, indem sie das beim Nitrieren der p-Chlorsalicylsäure erhaltene Produkt mit Kaliumcarbonat kochten und die entstandene Nitrochlorsalicylsäure durch fraktionierte Krystallisation der Kalisalze von den mitgebildeten Chlordinitrophenolen befreiten, gelang es mir, durch das folgende Verfahren sowohl die Bildung der Chlordinitrophenole möglichst zu vermeiden, als auch die gewünschte Säure rascher von denselben zu reinigen.

Ein Teil p-Chlorsalicylsäure wurde in sechs Teilen Eisessig gelöst und innerhalb mehrerer Stunden langsam und unter stetem Umrühren eingegossen in ein gut gekühltes Gemisch von fünf Teilen rauchender Salpetersäure, die mit dem gleichen Volumen Eisessig verdünnt war. Nach kurzem Stehen wird mit dem doppelten Volum Wasser verdünnt und 12 Stunden an kühlem Orte stehen gelassen. Alsdann krystallisieren zunächst feine Nadeln von Monochlornitrosalicylsäure aus, die nach nochmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol oder 50prozentiger Essigsäure bei 163° schmelzen; erst bei weiterem Zusatz von Wasser krystallisieren auch die mitgebildeten Chlordinitrophenole aus.

Darstellung des o-Nitro-p-chlorsalicylsäurechlorids.

$$C_6H_2\begin{cases}1]\,COOH\\2]\,OH\\3]\,NO_2\\5]\,Cl\end{cases} + PCl_5 = C_6H_2\begin{cases}1]\,COCl\\2]\,OH\\3]\,NO_2\\5]\,Cl\end{cases} + POCl_3 + HCl.$$

1) Berl. Ber. **13** Seite 34.

5 g der so gewonnenen und gut getrockneten o-Nitro-p-chlorsalicylsäure wurden in 10 g Petroläther suspendiert und mit 5 g Phosphorpentachlorid (berechnet waren 4,7) am Rückflusskühler in Reaction gebracht. Die in der Kälte beginnende Reaction wurde bei einer Badtemperatur von 55° zu Ende geführt. Die abgespaltene Salzsäure wurde wieder in einer mit Wasser beschickten Vorlage aufgefangen. Das Gewicht derselben betrug vor dem Versuche 385,5 g, nach demselben 386,3 g; es hatten sich also 0,8 g Salzsäure abgespalten, berechnet waren 0,82 g. Die Reactionsmasse zeigte zwei Schichten, eine obere, den Petroläther, und eine untere gelb gefärbte, ölige, das gebildete Chlorid.

Selbst bei längerem Stehen in starken Kältemischungen erstarrte das Öl nicht, ebensowenig, wenn es in warmem höher siedendem Petroläther, nachdem der niedrig siedende Petroläther und das Phosphoroxychlorid im Vacuum abdestilliert waren, gelöst wurde. Denn aus dem genannten Lösungsmittel schied sich das Chlorid allmählich wieder in gelben Öltropfen ab und konnte auch dann nicht, weder in einer Kältemischung, noch durch Reiben mit einem Glasstabe fest erhalten werden.

Einwirkung von Äthylalkohol auf o-Nitro-p-chlorsalicylsäurechlorid.

Darstellung von o-Nitro-p-chlorsalicylsäureäthylester.

$$C_6H_2\begin{cases}1]\,COCl\\2]\,OH\\3]\,NO_2\\5]\,Cl\end{cases} + C_2H_5OH = C_6H_2\begin{cases}1]\,COOC_2H_5\\2]\,OH\\3]\,NO_2\\5]\,Cl\end{cases} + HCl.$$

Das auf die eben beschriebene Weise aus 5 g Säure erhaltene Öl wurde mit trocknem Alkohol über-

gossen, in dem es sich unter Wärmeentwicklung löste. Beim Abkühlen dieser Lösung schieden sich schwach gelb gefärbte Krystalle ab, die abfiltriert und im Exsiccator getrocknet bei 90—91° schmolzen. Die Identität des von mir auf diese Weise gewonnenen Äthylesters der o-Nitro-p-chlorsalicylsäure mit dem von Smith[1]) aus dem Silbersalz mit Jodäthyl dargestellten Ester ist nicht nur durch den nahezu übereinstimmenden Schmelzpunkt (nach Smith 89°) erwiesen worden, sondern auch noch durch die folgenden Analysen:

I. 0,34 g Substanz lieferten 16,8 ccm N bei 21° und 762 mm Barometerstand.

II. 0,253 g Substanz lieferten 13 ccm N bei 24° und 759 mm Barometerstand.

III. 0,2042 g Substanz gaben nach Carius 0,1215 g AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_9H_8ClNO_5$	I.	II.	III.
N = 5,70	5,68	5,80	—
Cl = 14,46	—	—	14,72

Das aus 5 g Säure erhaltene Chlorid lieferte 4 g reinen Ester, entsprechend einer Ausbeute von 71 pC. der Theorie.

Aus den angeführten Reactionen ist es ersichtlich, dass auch die o-Nitro-p-chlorsalicylsäure, wie nach der von Anschütz aufgefundenen Gesetzmässigkeit vorauszusehen war, das reine Säurechlorid lieferte, dass also auch bei dieser Säure durch die in Ortho-Stellung zum Phenolhydroxyl substituierte Gruppe eine weitere Einwirkung des bei der Reaction entstandenen Phosphoroxychlorids verhindert wurde.

1) Berl. Ber. **13** Seite 35.

Ein weiteres Studium des erhaltenen o-Nitro-p-chlorsalicylsäurechlorids wurde vorläufig deshalb aufgegeben, weil sich seiner Reingewinnung die oben angegebenen Schwierigkeiten entgegengestellt hatten.

B. Einwirkung von Phosphortrichlorid auf substituierte Salicylsäuren.

I. Einwirkung von Phosphortrichlorid auf o-Methylsalicylsäure.

In der des öfteren schon erwähnten Inaugural-Dissertation von Schroeder: „Einwirkung der Chloride des Phosphors auf Ortho-, Meta- und Paramethylsalicylsäure“ hat der genannte Autor bereits auch die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf die Orthomethylsalicylsäure ausgeführt und dabei das o-Methylsalicylophosphorigesäuremonochlorid erhalten, aus dem er auch durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid das o-Methylsalicylophosphorigesäuretrichlorid darstellte. Da er aus diesen Resultaten und den auffallenden Erscheinungen, die er bei der Behandlung der o-Methylsalicylsäure mit Phosphorpentachlorid beobachtete, wichtige theoretische Schlüsse zog, über die in den nachfolgenden Schlussbetrachtungen noch abzuhandeln sein wird, so war eine Wiederholung der Schroederschen Versuche wünschenswert. Als ich dieselben ausführte, fand ich alle seine Angaben vollkommen bestätigt. Das von mir nach seinen Vorschriften dargestellte o-Methylsalicylophosphorigesäuremonochlorid zeigte den von ihm festgestellten Schmelzpunkt ca. 36—37° und den Siedepunkt 143—144° bei 14 mm Druck und 170—171° Badtemperatur. Das aus diesem Produkt durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid

dargestellte o-Methylsalicylophosphorigesäuretrichlorid zeigte ebenfalls alle von Schroeder angegebenen Eigenschaften und auch den Siedepunkt 185—186° bei 12 mm Druck und 199—200° Badewärme.

II. Einwirkung von Phosphortrichlorid auf p-Chlorsalicylsäure.

Darstellung von p-Chlorsalicylophosphorigsäure-monochlorid.

$$C_6H_3\begin{cases}1]\,COOH\\2]\,OH\\5]\,Cl\end{cases} + PCl_3 = C_6H_3\begin{cases}1]\,COO\\2]\quad O\\5]\,Cl\end{cases}\!\!>PCl + 2HCl.$$

Bei dem ersten Versuche wurden 26 g trockne p-Chlorsalicylsäure mit 50 g Xylol zu einem Brei vermengt und mit der berechneten Menge Phosphortrichlorid (nämlich 20 g) am Rückflusskühler erwärmt. Die Reaction, welche schon in der Kälte beginnt, wurde bei 100° Badtemperatur zu Ende geführt. Die abgespaltene Salzsäuremenge, welche der Theorie annähernd entsprach, deutete an, dass die Reaction den erwarteten Verlauf genommen hatte. Als aber das Xylol abdestilliert war, ging der neue Körper unter schwacher Zersetzung über, und der Kolbeninhalt verharzte, so dass nur 8 g erhalten werden konnten.

Da also beim Arbeiten mit der berechneten Menge Phosphortrichlorid in einem Lösungsmittel eine schlechte Ausbeute erzielt worden war, so wurde der Versuch unter abgeänderten Bedingungen wiederholt.

13 g p-Chlorsalicylsäure wurden mit einem grossen Überschuss an Phosphortrichlorid so lange im Wasserbade bis zur Siedetemperatur des Phosphortrichlorids erwärmt, bis die Reaction zu Ende war. Das überschüssige Phosphortrichlorid wurde alsdann im Vacuum abdestilliert. Nachdem dasselbe vollständig abge-

dunstet war, ging bei 14 mm Druck, 165—170° Badwärme und 155—156° innerer Temperatur eine wasserklare Flüssigkeit über, die alsbald zu einem weissen, strahlig krystallinischen Körper erstarrte. Manchmal bleibt der Körper lange im Zustande der Überschmelzung, besonders wenn er noch geringe Verunreinigungen enthält. Sein Schmelzpunkt liegt bei ungefähr 55—57°. Doch kann diese Bestimmung nicht grossen Anspruch auf Genauigkeit machen, da der neue Körper mit der Feuchtigkeit der Luft sich augenblicklich in p-Chlorsalicylsäure und phosphorige Säure zersetzt. Aus diesem Grunde mussten auch die nachfolgenden Analysen mit der grössten Sorgfalt und Vorsicht ausgeführt werden.

I. 0,7348 g Substanz gaben über Bleichromat verbrannt 0,091 g H_2O und 0,9534 g CO_2.

II. 0,1774 g Substanz gaben ebenso verbrannt 0,0268 g H_2O und 0,2293 g CO_2.

III. 0,1747 g lieferten nach Carius 0,2097 g AgCl.

IV. 0,1416 g Substanz lieferten 0,1688 g AgCl und 0,0639 g $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet für:	Gefunden:			
$C_7H_3Cl_2PO_3$	I.	II.	III.	IV.
C = 35,44	35,39	35,25	—	—
H = 1,27	1,37	1,67	—	—
Cl = 29,96	—	—	29,70	29,49
P = 13,08	—	—	—	12,60
O = 20,25	—	—	—	—
100,00				

Nach der zuletzt angegebenen Arbeitsmethode wurden aus 13 g p-Chlorsalicylsäure 15,2 reines p-Chlorsalicylophosphorigesäuremonochlorid gewonnen, das sind 75,8 pC der Theorie. Der verharzte Kolbenrückstand betrug 3 g.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf p-Chlorsalicylophosphorigesäuremonochlorid.

Darstellung von p-Chlorsalicylophosphorigesäuretrichlorid.

$$C_6H_3\begin{cases}1]\,COO\\2]\quad\quad O\rangle PCl\\5]\,Cl\end{cases}+PCl_5=C_6H_3\begin{cases}1]\,COO\\2]\quad\quad O\rangle PCl_3\\5]\,Cl\end{cases}+PCl_3.$$

8 g des vorher beschriebenen Körpers wurden in geschmolzenem Zustande mit der berechneten Menge von 7 g Phosphorpentachlorid am Rückflusskühler in Reaction gebracht. Beim Erhitzen auf 105—115° löst sich das Phosphorpentachlorid in dem p-Chlorsalicylophosphorigesäuremonochlorid allmählich auf und man erhält eine schwach gelb gefärbte, an der Luft heftig rauchende Flüssigkeit. Dieselbe wurde sofort der Destillation im luftverdünnten Raume unterworfen. Nachdem das entstandene Phosphortrichlorid abgedunstet war, ging der neue Körper bei einem Druck von 12 mm und einer Badtemperatur von 205—215° bei 183—184° über. Aus 8 g wurden auf diese Weise 7,5 g reinen p-Chlorsalicylophosphorigesäuretrichlorids erhalten, das entspricht einer Ausbeute von 75 pC. der Theorie. Der neue Körper ist eine äusserst wasserempfindliche, stark lichtbrechende, ölige Flüssigkeit. Bei den mit derselben unter Beobachtung der üblichen Vorsichtsmassregeln ausgeführten Analysen wurden die folgenden Zahlen gefunden.

I. 0,2524 g Substanz gaben über Bleichromat verbrannt 0,0269 g H_2O und 0,2502 g CO_2.

II. 0,336 g Substanz gaben 0,0347 g H_2O und 0,3355 g CO_2.

III. 0,1682 g Substanz lieferten nach Carius 0,315 g AgCl und 0,0585 g $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_7H_3Cl_4PO_3$	I.	II.	III.
C=27,27	27,04	27,23	—
H= 0,97	1,18	1,14	—
Cl=46,10	—	—	46,33
P=10,06	—	—	9,71
O=15,58	—	—	—
99,98			

III. Einwirkung von Phosphortrichlorid auf o-Chlorsalicylsäure.

Darstellung von o-Chlorsalicylophosphorigesäure-monochlorid.

$$C_6H_3\begin{cases}1]\,COOH\\2]\,OH\\3]\,Cl\end{cases}+PCl_3=C_6H_3\begin{cases}1]\,COO\\2]\quad O\rangle PCl\\3]\,Cl\end{cases}+2HCl.$$

10 g o-Chlorsalicylsäure wurden mit 30 g Phosphortrichlorid vor dem Rückflusskühler in Reaction gebracht. Die Einwirkung beginnt bei 60° Badwärme und verläuft unter Salzsäureentwickelung bei der Siedehitze des Phosphortrichlorides innerhalb drei bis vier Stunden zu Ende. Die sich abspaltende Salzsäure wurde wie bei den früheren Versuchen in einer gewogenen, mit Wasser beschickten Vorlage aufgefangen, jedoch die Zunahme derselben stets etwas zu hoch gefunden, da trotz vorsichtiger Kühlung immer etwas Phosphortrichlorid mitgerissen wurde. Nach beendigter Reaction wurde im Vacuum das im Überschuss zugesetzte Phosphortrichlorid abgedunstet und das hinterbleibende Reactionsprodukt im luftverdünnten Raum destilliert. Bei einem Druck von 12,5 mm und einer Badwärme von 165° ging konstant bei 150—151°

eine wasserklare, in der Vorlage sofort zu einer weissen Krystallmasse erstarrende Flüssigkeit über. Die in Petroläther schwer, in Benzol dagegen leicht löslichen, flachen Nadeln schmelzen ungefähr bei 65°. Aus 10 g o-Chlorsalicylsäure erhielt ich 11 g reines o-Chlorsalicylophosphorigesäuremonochlorid. Das ist eine Ausbeute von 80 pC. der Theorie.

Bei der Analyse ergaben sich die folgenden Zahlen:

I. 0,2115 g Substanz gaben über Bleichromat verbrannt 0,027 g H_2O und 0,2726 g CO_2.

II. 0,4411 g Substanz lieferten nach Carius 0,5362 g AgCl und 0,2060 $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_7H_3Cl_2PO_3$	I.	II.
O=35,44	35,15	—
H= 1,27	1,42	—
Cl=29,96	—	30,07
P=13,08	—	13,04
O=20,25	—	—
100,00		

Die Verbrennung dieses Körpers gab nur dann stimmende Zahlenwerte, wenn die Substanz möglichst innig mit gepulvertem Bleichromat gemischt war. Es wurde deshalb in der folgenden Weise verfahren. Die Substanz wurde in geschmolzenem Zustande vermittelst der an das Aufbewahrungsgefäss angeschmolzenen Capillare in ein zur Hälfte mit Bleichromat angefülltes Wiegegläschen eingetröpfelt, dieses mit dem gut eingeschliffenen Stopfen verschlossen und dann möglichst rasch gewogen. Nach beendeter Wägung wird das Gläschen mit Bleichromat voll gefüllt.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf o-Chlorsalicylophosphorigesäuremonochlorid.

Darstellung von o-Chlorsalicylophosphorigesäuretrichlorid.

$$C_6H_3\begin{cases}1]\ COO\\2]\quad\ O\rangle PCl\\3]\ Cl\end{cases} + PCl_5 = C_6H_3\begin{cases}1]\ COO\\2]\quad\ O\rangle PCl_3\\3]\ Cl\end{cases} + PCl_3.$$

11,5 g o-Chlorsalicylophosphorigesäuremonochlorid wurden in geschmolzenem Zustande mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid (10 g) vermischt. Die Reaction beginnt plötzlich und stürmisch bereits in der Kälte und zwar unter so beträchtlicher Wärmeentwickelung, dass das bei der Reaction entstehende Phosphortrichlorid ins Sieden gerät. Nach zweistündigem Erhitzen im Wasserbade auf 100° ist die Reaction beendigt. Nachdem das gebildete Phosphortrichlorid im Vacuum abgedunstet ist, wird das hinterbleibende Produkt, ein dickflüssiges, an der Luft stark rauchendes Öl, unter vermindertem Druck weiter destilliert. Der neue Körper geht konstant bei 195—196° über bei 13 mm Druck und 220—225° Badwärme. Nur ein geringer Teil verharzte bei der erstmaligen Destillation. Nach der zweiten Destillation erhielt ich aus den angewandten 11,5 g o-Chlorsalicylophosphorigesäuremonochlorid 14,2 g reines o-Chlorsalicylophosphorigesäuretrichlorid, entsprechend einer Ausbeute von 73,9 pC. der theoretisch berechneten Menge.

Durch die Analysen, welche mit diesem Produkt unter Beobachtung der bei der grossen Wasserempfindlichkeit erforderlichen Vorsichtsmassregeln ausgeführt wurden, ergaben sich die folgenden Zahlen:

I. 0,3432 g Substanz lieferten über Bleichromat verbrannt 0,0332 g H_2O und 0,3428 g CO_2.
II. 0,2776 g Substanz gaben nach Carius 0,5217 g AgCl und 0,1018 g $Mg_2P_2O_7$.
III. 0,2877 g Substanz lieferten nach Carius 0,1067 g $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_7H_3Cl_4PO_3$	I.	II.	III.
C = 27,27	27,24	—	—
H = 0,97	1,08	—	—
Cl = 46,10	—	46,66	—
P = 10,06	—	10,29	10,36
O = 15,58	—	—	—
99,98			

IV. Einwirkung von Phosphortrichlorid auf o-Nitro-p-chlorsalicylsäure.

8 g o-Nitro-p-chlorsalicylsäure wurden mit 40 g Phosphortrichlorid am Rückflusskühler in Reaction gesetzt. Nach Beendigung der Reaction hatten sich 2,9 g Salzsäure abgespalten, berechnet waren 2,6 g. Nachdem das Phosphortrichlorid im Vacuum abgedunstet war, wurde der Versuch gemacht, das hinterbleibende, gelb gefärbte, dickflüssige Öl durch Destillation unter vermindertem Druck zu reinigen. Allein bei 135° Badwärme trat plötzlich eine stürmische, explosionsartige Zersetzung ein.

Schlussfolgerungen.

Durch die vorstehenden Versuche ist für die eingangs erwähnte von Anschütz zuerst aufgefundene Gesetzmässigkeit eine weitere Bestätigung dadurch erbracht worden, dass ebenso wie die o-p-Dichlor- und Dinitrosalicylsäure auch die von mir untersuchten o-substituierten Salicylsäuren, die o-Methyl-, die o-Chlor- und die o-Nitro-p-Chlorsalicylsäure die entsprechenden wahren Säurechloride lieferten. Ausserdem hat man durch dieselben auch einen tieferen Einblick in die Bedingungen erlangt, unter denen die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf das Phenolhydroxyl unterbleibt. Zunächst wurde dadurch, dass auch die o-Methylsalicylsäure das zugehörige Säurechlorid lieferte, der Beweis erbracht, dass der die Einwirkung des Phosphoroxychlorids hindernde Einfluss unabhängig ist von dem sauren Charakter der substituierten Gruppen. Denn vorher waren nur die Dichlor- und die Dinitrosalicylsäure auf ihr Verhalten gegen die Chloride des Phosphors untersucht worden. Es wurde ferner durch die vorstehenden Untersuchungen gezeigt, dass die in den genannten Säuren in 5-Stellung befindlichen Gruppen keinerlei Einfluss auf den Reactionsverlauf auszuüben vermögen, sondern dass lediglich durch die in Orthostellung substituierten Gruppen die Anlagerung des Phosphoroxychlorids verhütet wurde. Denn die p-Chlorsalicylsäure lieferte im glatten Verlauf der Reaction den Körper $C_6H_3\begin{cases}1]\ COCl\\2]\ OPOCl_2\\5]\ Cl\end{cases}$, die o-Chlorsalicyl-

säure dagegen nur das zugehörige Säurechlorid von der Formel: $C_6H_3\begin{cases}1]\,COCl\\2]\,OH\\3]\,Cl\end{cases}$.

Der bei den o-substituierten Salicylsäuren entdeckten Gesetzmässigkeit stellen sich eine Reihe ähnlicher Erscheinungen an die Seite, mit denen man dieselben vergleichen und auf gleiche Gründe wenn möglich zurückführen könnte. Man hat nämlich in vielen Fällen die Beobachtung gemacht, dass zuweilen Reactionen, die unter den gewöhnlichen Bedingungen glatt und regelmässig verlaufen, nur sehr schwer oder gar nicht vor sich gehen, wenn die Gruppe, die in Reaction treten soll, von anderen in das Molecül eingeführten Atomgruppen umgeben ist. Diese Erscheinung hat man durch die Annahme zu erklären versucht, die substituierten Gruppen füllten den ihnen zur Verfügung stehenden Raum so völlig aus, dass für neu herantretende Atomcomplexe kein Platz vorhanden sei und deshalb die Reaction unterbleiben müsse. Als Beispiel erwähnt seien hier nur die beiden allgemein bekannten Thatsachen, dass Ketone gegen die Einwirkung von Phenylhydrazin und Hydroxylamin geschützt sind, wenn die Ketogruppe von mehreren Methylgruppen umgeben ist, und deshalb keine Hydrazone und Oxime mehr liefern, und ferner, dass aromatische Säurenitrile, in welchen ein zum Cyan in Orthostellung befindliches Kohlenstoffatom des Kerns statt Wasserstoff eine Seitenkette enthält, nicht mehr in die von Pinner entdeckten Imidoäther übergeführt werden können.

Die bei den o-substituierten Salicylsäuren beobachteten Erscheinungen stehen aber auch in sehr naher Beziehung zu dem in neuerer Zeit von V. Meyer

entdeckten Gesetz der Esterbildung aromatischer Säuren. Nach seinen Untersuchungen liefern die o-o-substituierten aromatischen Carbonsäuren beim Esterifizieren mit Alkohol und Salzsäure keinen Ester, während beim Behandeln ihres Silbersalzes mit Jodmethyl eine fast quantitative Ausbeute an Methylester erhalten wird. Eine Erklärung hierfür sucht er in folgender Vermutung: die Ursache der Erscheinung sei eine stereochemische, die dem Carboxyl benachbarten Gruppen erschweren durch ihre Raumerfüllung den Eintritt der zur Esterbildung erforderlichen Alkylgruppen in solchem Masse, dass die Esterbildung bei einer Reaction, welche, wie diejenige mit Alkohol und Salzsäure, nur langsam vor sich gehe, gänzlich ausbleibe. Die Leichtigkeit der Esterbildung aus den Silbersalzen ungeachtet der Nachbarschaft der orthosubstituierten Gruppen beruhe darauf, dass die Salzbildung, mit der Esterbildung in Bezug auf Glattheit des Eintritts nicht zu vergleichen, momentan stattfinde und dass das Silberatom, durch die Salzbildung an das Carboxyl gebunden, unter allen Umständen den für seinen Eintritt notwendigen Platz erlange und dadurch auch Raum schaffe für das in seiner Vertretung eintretende Alkyl [1]). Durch die bei den substituierten Salicylsäuren gemachten Erfahrungen ist es leicht ersichtlich, dass diese Erklärung nicht ausreicht. Denn die Einwirkung von Phosphortrichlorid ist eine Reaction, die sehr langsam verläuft, da es, wie aus dem Vorstehenden zu ersehen, zu ihrer Beendigung eines mehrstündigen Kochens bedurfte. Trotzdem aber wird bei derselben das Phenolhydroxyl angegriffen, während es von Phosphoroxychlorid unberührt bleibt.

1) Berl. Ber. **27**, 1586.

Das von V. Meyer beobachtete verschiedene Verhalten o-o-substituierter aromatischer Carbonsäuren bei der Einwirkung von Jodalkylen auf Salze und bei der Esterbildung mit Alkohol und Salzsäure sucht Wegscheider[1]) durch die von ihm aufgestellte Hypothese so zu erklären, dass bei ersterer Reaction ein direkter Austausch von Metall und Alkyl, beziehungsweise Anlagerung des Alkyls an das Saureïon stattfindet, während bei letzterer zuerst eine Anlagerung an das Carbonyl eintritt, die durch die Raumerfüllung benachbarter Gruppen viel leichter gestört wird, als der Austausch von Metall gegen Alkyl. Dieser Erklärungsversuch erweist sich ebenso wenig, wie der von V. Meyer als ausreichend, sobald man die Betrachtungsweise Wegscheiders auf die bei den orthosubstituierten Salicylsäuren beobachteten Erscheinungen überträgt. Denn wenn der Grund für die Thatsache, dass die o-o-substituierten aromatischen Carbonsäuren sich mit Alkohol und Salzsäure nicht esterifizieren lassen, darin zu suchen wäre, dass durch die benachbarten Gruppen die Anlagerung von Alkohol an die Carbonylgruppe gestört wird, so müsste man bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die aromatischen Monoxycarbonsäuren in analoger Weise annehmen, dass das bei der Reaction gebildete Phosphoroxychlorid an die Phenolhydroxylgruppe ebenso zunächst sich anlagere, dass aber diese Anlagerung durch die in o-Stellung eingeführten Gruppen gehindert werde. Die Möglichkeit, den Verlauf der Reactionen in dieser Weise erklären zu können, ist deshalb als ausgeschlossen zu betrachten, weil man durch die Annahme dieser Hypothese gezwungen würde, die

1) Berl. Ber. 28, 1468.

Entstehung höchst unwahrscheinlicher Zwischenprodukte vorauszusetzen. Nach dem bisherigen Stande der Untersuchungen ist es noch nicht möglich, eine vollauf befriedigende, theoretische Erklärung für die Erscheinungen abzugeben, deren Ursache, wie experimentell sicher erwiesen, auf den Einfluss orthosubstituierter Gruppen zurückzuführen ist.

Sowohl bei den früheren Untersuchungen über das Verhalten der Salicylsäure und ihrer Substitutionsprodukte gegen die Chloride des Phosphors, als auch in den vorliegenden, von mir ausgeführten, ist die auffallende Erscheinung beobachtet worden, dass das Produkt, welches man durch Behandlung der Säuren mit Phosphorpentachlorid erhält, eine grosse Ähnlichkeit in vielen Eigenschaften mit dem Körper von gleicher empirischer Zusammensetzung besitzt, der dargestellt wird, wenn man das durch Einwirkung von Phosphortrichlorid erhaltene Chlorid mit einem Molecül Phosphorpentachlorid umsetzt.

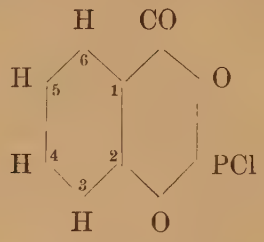
Wählt man für die nachfolgenden Betrachtungen über die Identität oder die Isomerie der beiden Körper zunächst die Salicylsäure als Beispiel, so kommen für den aus derselben durch Einwirkung von Phosphortrichlorid unter Abspaltung von zwei Molecülen Salzsäure entstehenden Körper die beiden folgenden Formeln in Betracht:

I. $C_6H_4\begin{cases}[1]\,COO\\[2]\,O\end{cases}PCl$ und II. $C_6H_4\begin{cases}[1]\,COCl\\[2]\,OPO\end{cases}$,

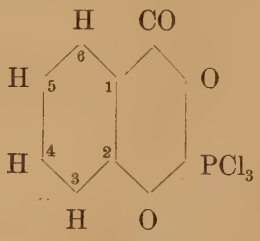
von welchen Formel I als die wahrscheinlich richtigere von Anschütz [1]) bevorzugt wurde. Nach derselben wäre die Verbindung ein Orthocondensationsprodukt, in welchem der zweiwertige Rest PCl den

1) Ann. 1887. **239** Seite 303.

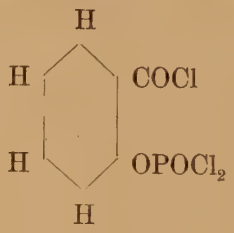
Carboxylsauerstoff mit dem Phenolsauerstoff verbindet, wodurch ein neuer aus sechs Atomen bestehender Ring gebildet wird:



Nimmt man vorstehende Formel für das aus Salicylsäure durch Einwirkung von Phosphortrichlorid erhaltene Produkt an, so sind für den aus demselben durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid dargestellten Körper zwei Formeln möglich. Entweder addiert sich das Chlor an den Phosphor und man gelangt zu dem Körper:



also zu einem dem Reactionsprodukt von Phosphorpentachlorid auf die Salicylsäure isomeren Produkte, oder es tritt eine Aufspaltung des zweiten Ringes ein, und es entsteht der Körper von der Formel:



also derselbe wie bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Salicylsäure.

Die grosse Ähnlichkeit sowohl in den chemischen als in den physikalischen Eigenschaften der beiden aus Salicylsäure gewonnenen Körper von der gleichen empirischen Zusammensetzung, aber von einem verschiedenen Ursprunge, veranlasste Anschütz und Emery[1]) dazu, der Vermutung Ausdruck zu geben, dass die Körper identisch seien, ohne dass es ihnen möglich war, den Identitätsnachweis zu erbringen, oder eine endgültige Entscheidung zwischen den beiden möglichen Formeln herbeizuführen.

Durch die von Schroeder und von mir auf die verschiedenen substituierten Salicylsäuren ausgedehnten Versuche konnte weiterhin die Thatsache bestätigt werden, dass auch bei den von uns untersuchten Säuren eine grosse Ähnlichkeit der Eigenschaften zwischen den auf die bekannte, verschiedene Weise dargestellten Körpern zu tage trat. Dies möge durch die folgende Tabelle veranschaulicht werden. In derselben sind unter Rubrik I die Siedepunkte der Körper zusammengestellt, welche aus den bisher in dieser Richtung untersuchten Säuren durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid erhalten wurden, unter Rubrik II die derjenigen Produkte, welche durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die mit Phosphortrichlorid dargestellten Körper entstanden.

---

1) Ann. 1887. **239** Seite 306.

Name der Säuren	I.			II.		
	Druck in mm	Badwärme	Siedepunkt	Siedepunkt	Badwärme	Druck in mm
Salicylsäure	11	190°	168°	167°	190°	11
m-Methylsalicylsäure	12	199°	184,6—185,4°	183,4—184,2°	195—196°	12
p-Methylsalicylsäure	12	199—200°	183,6—184,2°	180,8—182,2°	190—192°	12
p-Chlorsalicylsäure .	13	205—210°	183—184°	183—184°	205—210°	12

Trotz der grossen in die Augen springenden Ähnlichkeit, die Schroeder bei den beiden aus m- und p-Methylsalicylsäure auf die verschiedene Art dargestellten Produkten fand, kam er doch zu dem Schlusse, dass dieselben nicht identisch sein könnten. Hierzu veranlassten ihn vornehmlich die auffallenden Erscheinungen, die er bei der Untersuchung der o-Methylsalicylsäure beobachtet hatte. Denn diese lieferte bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid ein Reactionsprodukt, das bei der Destillation sich zu o-Kresotid zersetzte, während das durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das o-Methylsalicylophosphorigesäuremonochlorid erhaltenene Produkt unzersetzt destillierbar war. Da nun Schroeder annahm, dass bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die o-Methylsalicylsäure das den beiden isomeren Methylsalicylsäuren analoge Reactionsprodukt $C_6H_3\begin{cases}1]\,COCl\\2]\,OPOCl_2\\3]\,CH_3\end{cases}$ intermediär entstanden sei und sich unter Abspaltung von $POCl_3$ zersetzt habe, so war eine Identität mit dem unzersetzt destillierbaren Pro-

dukte, das er durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das o-Methylsalicylophosphorigesäuremonochlorid dargestellt hatte, vollkommen ausgeschlossen. Durch die vorstehende Untersuchung aber hat sich die Annahme Schroeders als irrig erwiesen. Denn in dem von ihm erhaltenen Produkte lag nicht der von ihm vermutete Körper $C_6H_3\begin{cases}1]\,COCl\\2]\,OPOCl_2\\3]\,Cl\end{cases}$ vor, sondern jedenfalls das von mir dargestellte o-Methylsalicylsäurechlorid, das sich ebenso wie alle anderen o-substituierten Salicylsäurechloride bei der Destillation unter Abspaltung von Salzsäure zersetzte und auf diese Weise das o-Kresotid lieferte.

Wenn somit auch die von Schroeder gegen die Identität vorgebrachten Gründe als hinfällig erkannt worden sind, so ist dieselbe dadurch doch noch nicht als erwiesen zu betrachten. Denn die bis jetzt beobachteten Bildungsweisen, sowie alle Umwandlungsreactionen lassen sich mit beiden Formeln erklären und es ist auch nicht undenkbar, dass die physikalischen Eigenschaften der beiden Verbindungen eine grosse Übereinstimmung zeigen können. Ausserdem ist die von Anschütz zuerst in Erwägung gezogene Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass beide Verbindungen zwar bei gewöhnlicher Temperatur beständig sind, aber bei der Destillation die eine in die andere übergeht.

Eine endgültige Entscheidung in dieser demnach noch immer offenen Frage muss weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, namentlich einem eingehenderen Studium, in welcher Weise Phosphoroxychlorid auf die ortho-substituierten Salicylsäurechloride einwirkt.

Zum Schlusse lasse ich noch eine tabellarische Zusammenstellung der im Verlaufe meiner Arbeit dargestellten Körper folgen.

Tabellarische Zusammenstellung.

	Formel	Name	Schmelzpunkt	Siedepunkt unter vermindertem Druck			Siedepunkt unter Barometerdruck
				Druck in mm	Badwärme	Siedepunkt	
1	$C_6H_3\{1]\,COCl, 2]\,OH, 3]\,CH_3$	o-Methylsalicylsäurechlorid	27—28°	—	—	—	—
2	$C_6H_3\{1]\,COOCH_3, 2]\,OH, 3]\,CH_3$	o-Methylsalicylsäuremethylester	—	13	128—130°	111°	232—233°
3	$C_6H_3\{1]\,COOC_2H_5, 2]\,OH, 3]\,CH_3$	o-Methylsalicylsäureäthylester	—	11	130°	116°	242—243°
4	$C_6H_3\{1]\,CONH_2, 2]\,OH, 3]\,CH_3$	o-Methylsalicylsäureamid	112°	—	—	—	—
5	$C_6H_3\{1]\,CONHC_6H_5, 2]\,OH, 3]\,CH_3$	o-Methylsalicylsäureanilid	123°	—	—	—	—
6	$C_6H_3\{1]\,CONC_5H_{10}, 2]\,OH, 3]\,CH_3$	o-Methylsalicylsäurepiperidid	53°	—	—	—	—

7	C_6H_3 { 1] COCl, 2] $OPOCl_2$, 5] Cl	p-Chlorcarbonylphenyl-chlororthophosphor-säuredichlorid	—	13	205—210°	183—184°	—
8	C_6H_3 { 1] COOH, 2] $OP(=O)(OH)_2$, 5] Cl	p-Chlorcarbonylphenyl-chlororthophosphor-säure	161—162°	—	—	—	—
9	C_6H_3 { 1] CCl_3, 2] $OPOCl_2$, 5] Cl	p-Trichlorcarbonylphe-nylchlororthophos-phorsäuredichlorid	59—60°	15	220—225°	198°	—
10	C_6H_3 { 1] CCl_3, 2] Cl, 5] Cl	o-m-Dichlorbenzotri-chlorid	—	13	180—190°	150—160°	—
11	C_6H_3 { 1] COOH, 2] Cl, 5] Cl	o-m-Dichlorbenzoesäure	156°	—	—	—	—
12	C_6H_3 { 1] COCl, 2] OH, 3] Cl	o-Chlorsalicylsäure-chlorid	62—63°	—	—	—	—
13	C_6H_3 { 1] CO_2CH_3, 2] OH, 3] Cl	o-Chlorsalicylsäure-methylester	38°	—	—	—	—
14	C_6H_3 { 1] $CO_2C_2H_5$, 2] OH, 3] Cl	o-Chlorsalicylsäure-äthylester	21°	12	165°	147°	269—270°
15	C_6H_3 { 1] $CONHC_6H_5$, 2] OH, 3] Cl	o-Chlorsalicylsäureanilid	158—159°	—	—	—	—
16	—	o-Chlorsalicylid	206°	—	—	—	—
17	—	o-Chlorpolysalicylid	330°	—	—	—	—

	Formel	Name	Schmelzpunkt	Siedepunkt unter vermindertem Druck			Siedepunkt unter Barometerdruck
				Druck in mm	Badwärme	Siedepunkt	
18	$C_6H_2\begin{cases}1]\ COCl\\2]\ OH\\3]\ NO_2\\5]\ Cl\end{cases}$	o-p-Nitrochlorsalicylsäurechlorid	—	—	—	—	—
19	$C_6H_2\begin{cases}1]\ CO_2C_2H_5\\2]\ OH\\3]\ NO_2\\5]\ Cl\end{cases}$	o-p-Nitrochlorsalicylsäureäthylester	90—91°	—	—	—	—
20	$C_6H_3\begin{cases}1]\ COO\\2]\ \ \ O\rangle PCl\\3]\ CH_3\end{cases}$	o-Methylsalicylophosphorigesäuremonochlorid	36—37°	14	170—171°	143—144°	—
21	$C_6H_3\begin{cases}1]\ COO\\2]\ \ \ O\rangle PCl_3\\3]\ CH_3\end{cases}$	o-Methylsalicylophosphorigesäureetrichlorid	—	12	199—200°	185—186°	—
22	$C_6H_3\begin{cases}1]\ COO\\2]\ \ \ O\rangle PCl\\5]\ Cl\end{cases}$	p-Chlorsalicylophosphorigesäuremonochlorid	55—57°	14	165—170°	155—156°	—
23	$C_6H_3\begin{cases}1]\ COO\\2]\ \ \ O\rangle PCl_3\\5]\ Cl\end{cases}$	p-Chlorsalicylophosphorigesäuretrichlorid	—	12	205—210°	183—184°	—
24	$C_6H_3\begin{cases}1]\ COO\\2]\ \ \ O\rangle PCl\\3]\ Cl\end{cases}$	o-Chlorsalicylophosphorigesäuremonochlorid	65°	12,5	165°	150—151°	—
25	$C_6H_3\begin{cases}1]\ COO\\2]\ \ \ O\rangle PCl_3\\3]\ Cl\end{cases}$	o-Chlorsalicylophosphorigesäuretrichlorid	—	13	220—225°	195—196°	—

Lebenslauf.

Geboren wurde ich, Richard Anspach, israelitischer Konfession, am 30. Mai 1875 zu Darmstadt, als Sohn des Kaufmanns Max Anspach und seiner Gemahlin Henriette, geb. Loeb.

Nach zweijährigem Besuche der Elementarschule zu Bad-Nauheim und einjährigem der zu Siegburg wurde ich in letzterer Stadt Ostern 1884 in die Sexta des damaligen städtischen Progymnasiums, welches inzwischen zum Königlichen Gymnasium erweitert wurde, aufgenommen. Daselbst bestand ich auch Ostern 1893 die Reifeprüfung und bezog sodann die Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn, um mich dem Studium der Naturwissenschaften, speziell dem der Chemie zu widmen. Der genannten Hochschule habe ich seitdem ununterbrochen angehört.

Während meiner Studienzeit in Bonn waren meine Lehrer die Herren Professoren:

Anschütz, Bender, Bredt, Elter, Gothein, Hertz†, Kayser, Kekule von Stradonitz†, Klinger, Koser, Laspeyres, Litzmann, Lorberg, Jürgen Bona Meyer, Strasburger.

Allen diesen meinen hochverehrten Lehrern bin ich zu grossem Danke verpflichtet. Vor allem aber fühle ich mich gedrungen, Herrn Professor Dr. R. Anschütz, auf dessen Veranlassung die vorste-

hende Arbeit unternommen wurde, für die liebenswürdige Unterstützung, die er mir bei der Ausführung derselben hat zu teil werden lassen, sowie für das mir in so reichem Masse bewiesene Wohlwollen auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Ferner sei es mir gestattet, auch Herrn Professor Dr. J. Bredt für die mir stets mit so grosser Bereitwilligkeit erteilten freundlichen Ratschläge und Belehrungen meinen verbindlichsten Dank zu sagen.

Thesen.

1) Die von V. Meyer aufgestellte stereochemische Hypothese ist nicht ausreichend zur Erklärung der von ihm entdeckten Gesetzmässigkeit der Esterbildung aromatischer Carbonsäuren.

2) In den Natriumverbindungen der Nitroparaffine steht das Natriumatom am Sauerstoff und nicht am Kohlenstoff.

3) Die bisher aufgefundenen physikalischen Eigenschaften des Heliums machen es wahrscheinlich, dass dasselbe aus zwei verschiedenen Elementen besteht.

4) Es ist unwahrscheinlich, dass sich die Gase gegen elektrische Entladungen wie Leiter zweiter Klasse verhalten.